СКОРОСТЬ УЛЬТРАЗВУКА В НЕКОТОРЫХ ЖИДКОСТЯХ И РАСТВОРАХ

В. А. Маринин

В недавно опубликованной работе [1] был предложен удобный опти-
ский метод определения скорости ультразвука в жидкостях (стробоско-
ческий метод). В настоящей работе приводятся результаты измерений
орости звука в ряде органических жидкостей и их растворов, получен-
е при помощи этого метода. Плотность жидкостей определялась весовым
тодом при помощи пикнометра. Температурная зависимость плотности
ределялась дилатометром. Экспериментальные величины скорости зву-
, плотности и температуры, при которых производились измерения,
иведены в табл. 1. Молярная скорость вычислялась из эмпирического
авнения [2]

$$v^{1/3}\frac{M}{d}=R, \tag{1}$$

е v — скорость звука, M — молекулярный вес, d — плотность и R —
зависимая от температуры величина, называемая «молярной скоростью
зука». Величины молярных скоростей и коэффициентов адиабатиче-
кой сжимаемости приведены в табл. 1.

При вычислении инкрементов связей, особенно с атомом азота (которые
ределялись из бензольных соединений), важно было знать более точно
еличину молярной скорости на группу CH_2. Исследования ряда предель-
ых жирных кислот и нормальных спиртов [1] дали величину молярной
корости на группу CH_2, равную 190 единицам, что хорошо согласуется с
меющимися в литературе данными [3, 4]. Принимая величину молярной
корости звука на группу CH_2 равной 190 и воспользовавшись эксперимен-
ально найденными величинами молярных скоростей в предельных жир-
ых кислотах, нормальных спиртах [1] и табл. 1, были вычислены инкре-
енты связей табл. 2. Следует отметить, что инкременты связей с атомом
зота N — H, N — C, N=C и N=O вычислены из молярных скоро-
тей девяти жидкостей табл. 1. Инкремент связи N=N вычислен из изме-
ений азобензола в бензольном растворе табл. 4.

Температурная зависимость скорости звука изучалась в жидкостях
различным молекулярным весом: бензол 78,05, толуол 93,06, ацетофенон
20,06, этиловый эфир салициловой кислоты 166,08 и бензиловый эфир
ензойной кислоты 212,09.

Как показали наблюдения, во всех исследуемых жидкостях скорость
вука с увеличением температуры в области 20—70° С уменьшается
табл. 3). Если изобразить полученные результаты графически, отклады-
ая по оси абсцисс температуру, а по оси ординат скорость звука, то полу-
им линейную зависимость скорости звука от температуры. Вычисленные
еличины молярной скорости, коэффициента адиабатической сжимаемости
$\frac{\Delta v}{\Delta T}$ — температурного коэффициента скорости звука приведены в
абл. 3.

Помимо чистых жидкостей, были исследованы бензольные растворы
екоторых веществ: нитробензола, нафталина, дифениламина и азобен-

Таблица 1

Скорость ультразвука в некоторых органических жидкостях

Название вещества	Химическая формула	t°C	Плотность г/см³	Скорость м/сек.	Молярная скорость		Адиабатическ. сжимаемость
					измер.	вычисл.	
Сероуглерод	CS_2	24,7	1,256	1149	635	636	60,
Четыреххлористый углерод	CCl_4	20,0	1,5940	938	945	944	71,
Хлороформ	$CHCl_3$	21,0	1,4905	1005	802	801	66,
Дихлорэтан	$C_2H_4Cl_2$	26,0	1,2455	1199	844	848	55,
Пиридин	C_5H_5N	21,2	0,9801	1474	918	919	47,
Бензол	C_6H_6	20,0	0,8788	1326	976	975	64,
Хлорбензол	C_6H_5Cl	20,0	1,1046	1288	1108	1118	54,
Анилин	C_6H_7N	20,7	1,021	1647	1076	1076	36,
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	22,4	1,2006	1503	1174	1174	36,
o-Хлорнитробензол	$C_6H_4O_2ClN$	35,5	1,346	1414	1313	1317	37,2
Толуол	C_7H_8	20,0	0,8666	1327	1167	1166	65,5
Бензиловый спирт	C_7H_8O	19,5	1,0465	1558	1197	1211	39,4
o-Толуидин	C_7H_9N	17,5	1,0035	1678	1268	1266	36,2
2,6-Лутидин	C_7H_9N	17,0	0,9361	1469	1300	1299	49,5
m-Толуидин	C_7H_9N	19,5	0,9978	1635	1264	1266	37,4
m-Нитротолуол	$C_7H_7NO_2$	23,0	1,1540	1509	1362	1364	38,1
m-Ксилол	C_8H_{10}	23,0	0,8620	1323	1351	1355	66,3
Ацетофенон	C_8H_8O	20,0	1,025	1514	1345	1348	42,6
Фенетол	$C_8H_{10}O$	20,0	0,9662	1409	1417	1423	52,1
Фенилэтиловый спирт	$C_8H_{10}O$	20,2	1,0207	1535	1380	1401	41,6
Метиловый эфир салиц. кислоты	$C_8H_8O_3$	22,7	1,184	1432	1448	1462	41,2
1,3,4-ксиленол	$C_8H_{10}O$	19,0	1,0220	1559	1385	1401	40,3
Этиловый эфир салицил. кислоты	$C_9H_{10}O_3$	20,0	1,132	1391	1638	1652	45,8
Нафталин	$C_{10}H_8$	83,0	0,976	1322	1440	1443	58,6
Этиловый эфир корич. кислоты	$C_{11}H_{12}O_2$	20,2	1,049	1503	1923	1931	42,2
Дефиниловый эфир	$C_{12}H_{10}O$	19,3	1,0726	1530	1827	1836	39,8
Дифениламин	$C_{12}H_{11}N$	55,4	1,058	1586	1864	1864	37,7
Фениловый эфир салиц. кислоты	$C_{13}H_{10}O_3$	50,6	1,184	1419	2032	2065	42,0
Бензиловый эфир бенз. кислоты	$C_{14}H_{12}O_2$	20,0	1,117	1563	2204	2209	36,6
Вода	H_2O	20,6	0,9982	1504	207	206	44,3

зола в области молярных концентраций 0,01—0,20. В области применяемы концентраций сохраняется линейная зависимость скорости звука от кон центрации. Величины скорости звука, плотности и коэффициенты адиаба тической сжимаемости при различных концентрациях приведены в табл. 4

Применяя правило аддитивности к компонентам, входящим в раство с различными концентрациями, мы вычислили молярные скорости рас творенного вещества, согласно уравнению:

$$R_2 = \frac{R_{12} - R_1}{c_2} + R_1, \qquad (2$$

где R_1 — молярная скорость растворителя, R_2 — растворенного вещества R_{12}— раствора и c_2— молярная дробь растворенного вещества.

Величины молярных скоростей растворенного вещества приведен в табл. 4. В той же таблице даны молярные скорости нафталина, дифенил амина и нитробензола, вычисленные из наблюдений скорости звука чистых жидкостях (табл. 1).

Таблица 2

Инкременты связей

Тип связи	Инкремент связи	Тип связи	Инкремент связи	Тип связи	Инкремент связи
C—H	93	C=O	179	N—C	2
C—C	4	C—Cl	236	N=C	174
C—O	36	C=S	318	N=O	145
O—H	103	N—H	96	N=N	296
C=C	135				

Таблица 3

Скорость ультразвука в жидкостях в зависимости от температуры

t°C	Плотность г/см³	Скорость звука, м/сек	Молярная скорость	Адиабатич. сжимаемость атм.$^{-1}\cdot 10^6$
		Бензол		
20,0	0,8788	1326	976	64,7
37,0	0,8602	1242	975	75,4
48,0	0,8490	1196	976	82,3
59,8	0,8365	1142	975	91,7
		$\frac{\Delta v}{\Delta T} = 4,52$		
		Толуол		
20,0	0,8666	1327	1167	65,5
36,6	0,8511	1258	1168	74,2
50,1	0,8385	1203	1168	82,4
71,0	0,8196	1122	1167	96,9
		$\frac{\Delta v}{\Delta T} = 4,01$		
		Ацетофенон		
20,0	1,025	1514	1345	42,6
31,0	1,016	1475	1345	45,2
41,0	1,007	1434	1344	48,3
55,0	0,995	1386	1345	52,3
		$\frac{\Delta v}{\Delta T} = 3,68$		
		Этиловый эфир салициловой кислоты		
20,0	1,131	1388	1638	45,9
40,0	1,111	1316	1638	52,0
57,4	1,095	1256	1637	58,0
70,0	1,082	1213	1637	62,8
		$\frac{\Delta v}{\Delta T} = 3,50$		
		Бензиловый эфир бензойной кислоты		
20,0	1,117	1563	2204	36,6
38,7	1,100	1495	2205	40,7
53,1	1,088	1445	2204	44,0
71,1	1,072	1385	2204	48,8
		$\frac{\Delta v}{\Delta T} = 3,48$		

Таблиц

Скорость ультразвука в бензольных растворах в зависимости от концент

Молярная дробь растворенного вещества в %	Молекуляр. вес	Плотность раствора г/см³	Скорость звука в растворе м/сек	Молярная скорость раствора	Молярная скорость растворенного вещества	Адиаб сжимае раст атм.
Нитробензол в бензоле 23° С						
0,000	78,05	0,8756	1312	976	—	66,
2,750	79,288	0,8857	1318	981,5	1176	64,
5,765	80,644	0,8966	1323	987,4	1174	63,
10,240	82,651	0,9126	1332	996,7	1176	61,
19,176	86,679	0,9440	1347	1014,0	1174	58,
100,000	123,05	1,2001	1501	—	1174	—
Дифениламин в бензоле 20° С						
0,000	78,05	0,8788	1326	976	—	64,
1,128	79,248	0,8834	1333	987,4	1862	63,
3,974	81,748	0,8938	1352	1011,3	1864	61,
9,656	87,035	0,9152	1392	1061,8	1865	56,
18,934	95,668	0,9488	1461	1144,1	1864	49,
100,000					1864 (55,4°C)	
Нафталин в бензоле 20° С						
2,852	79,476	0,8844	1334	986,2	1439	63,5
6,056	81,079	0,8905	1341	1004,0	1438	62,4
12,238	84,170	0,9022	1356	1032,7	1439	60,2
100,000					1440 (83,0°C)	
Азобензол в бензоле 20° С						
1,220	79,319	0,8824	1333	986,3	2066	63,7
3,028	81,200	0,8872	1340	1009	2066	62,7
6,061	84,355	0,8956	1354	1042	2065	60,9
10,018	88,496	0,9068	1374	1085	2064	58,4

Обсуждение результатов

Приведенные в табл. 2 инкременты отдельных связей несколько о чаются от данных, опубликованных в литературе [5]. Расхождение об няется тем, что исходной величиной при вычислении связей С — Н С — С в цитированной работе [5] молярная скорость на группу CH_2 п нималась равной 195, а не 190, как это было найдено нами [1]. Это в н торой степени сказалось и на величине других инкрементов связей. В

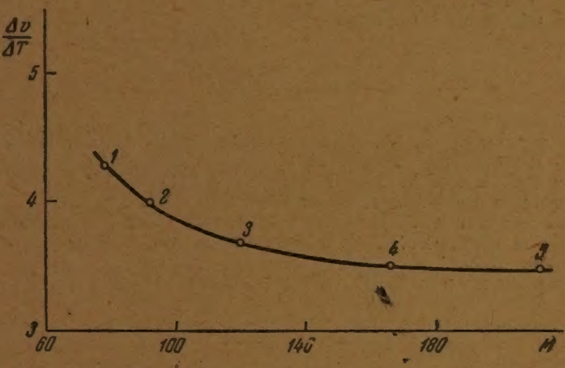
Таблица 5

Молярные скорости ультразвука жидкостей, измеренные И. Г. Михайловым и А. М. Нижиным и вычисленные нами по инкрементам связей табл. 2

Название вещества	Химическая формула	Молярная скорость	
		измер.	вычис.
Анилин	$C_6H_5NH_2$	1075	1076
Этиланилин	$C_6H_5NHC_2H_5$	1437	1451
Диэтиланилин	$C_6H_5N(C_2H_5)_2$	1816	1826

пытах табл. 1 ошибка между экспериментально полученными молярскоростями и вычисленными согласно табл. 2 не превосходит 1,5%. олько нам известно, в литературе отсутствуют данные о величине ментов связей с атомом азота. Некоторой проверкой полученных интов связей с атомом азота может служить сравнение эксперименых данных И. Г. Михайлова и Ф. М. Нижина [3] с вычисленными сно табл. 2. Из сопоставления (табл. 5) молярных скоростей, эксперильно полученных [3] и вычисленных по инкрементам связей (табл. 2), , что ошибка не превышает 1%.

iедует заметить, что температурный коэффициент скорости звука ледуемых пяти жидкостях с увеличением молекулярного веса доio быстро уменьшается, что иллюстрирует рис. 1. Подобное явление обнаружено на одногалоиднозамещенных бензола [6].



Температурный коэффициент скорости ультразвука некоторых жидкостей в зависимости от их молекулярного веса; *1* — бензол, *2* — толуол, *3* — ацетофенон, *4* — этиловый эфир салициловой кислоты, *5* — бензиловый эфир бензойной кислоты

Эпыты с растворами показали, что молярная скорость звука раствоного вещества, вычисленная по уравнению (2) для различных концентий, остается, в пределах ошибок наблюдения, величиной постоянной ало отличающейся от величины молярной скорости, полученной в чий жидкости. Это обстоятельство открывает возможность применения ода разбавленных растворов для определения молярных скоростей еществах, имеющих высокую температуру плавления. Если известны тности их в жидкой фазе, то можно вычислить и скорости ультразвука. стоянство молярной скорости звука растворенного вещества при различх температурах в двухкомпонентных и трехкомпонентных смесях разной концентрации было установлено Б. Б. Кудрявцевым и Е. И. Сороюй [7].

Считаю приятным долгом выразить благодарность проф. В. Н. Цветву за проявленный интерес к работе и ценные указания при проведении их исследований.

Выводы

1. При помощи стробоскопического метода измерены скорости звука ряде органических жидкостей. Вычислены молярные скорости и коэффициенты адиабатической сжимаемости.

2. Уточнены и частично вновь вычислены инкременты связей (табл. 2).

3. Установлено, что в исследуемых жидкостях скорость звука с т ратурой изменяется линейно, при этом молярная скорость во всех слу не зависит от температуры и остается величиной постоянной.

4. Показано, что в изучаемых разбавленных растворах сохран линейная зависимость скорости звука от концентрации. Величина мо ной скорости звука, вычисленная для разбавленных растворов, мало чается от величины молярной скорости чистой жидкости.

5. Сохранение правила аддитивности молярных скоростей звука понентов раствора открывает возможности применения метода ра ленных растворов для определения молярных скоростей звука вещ имеющих высокую температуру плавления.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова
Физический институт

Поступил
12. XII. 19

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков и В. А. Маринин, ДАН, 68, 49, 1949.
2. M. Rato-Rao, Ind. Journ. of Phys., 14, 109, 1940.
3. И. Г. Михайлов и А. М. Нижин, ДАН, 58, 1689, 1947.
4. R. T. Lagemann, Journ. Chem Phys., 16, 247, 1948.
5. R. T. Lagemann a. J. E. Corry, Journ. Chem. Phys., 10, 759, 1942.
6. R. T. Lagemann, D. R. McMulan a. W. E. Woolf, Journ. C Phys., 17, 369, 1949.
7. Б. Б. Кудрявцев и Е. И. Сорокина, ЖЭТФ, 19, 158, 1949.

ССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА

М. В. Поляков, А. Я. Павлушина, Т. П. Корниенко и В. В. Шаля

Вопрос о механизме полимеризационных процессов в последние годы ивлекает внимание исследователей в связи с возможностью применения ной теории для интерпретации важнейших закономерностей и фактов. ислу таких исследователей относятся С. С. Медведев с сотрудниками 2], Флори [3] и др.

Основной задачей исследования было изучение кинетики в условиях, агоприятствующих автокаталитическому протеканию полимеризации нилацетата. Этот вопрос нас интересовал в связи с развиваемой нами чкой зрения, согласно которой цепной механизм взрывных реакций рано и поздно перерождается в тепловой [4].

Как известно, автокатализ и взрыв в области экзотермического горе-я в значительной степени определяются условиями теплоотвода, адиаба-чностью процесса [5]. Казалось бы, что экзотермическая полимеризация кже должна в соответствующих условиях протекать автокаталитическим и даже взрывным путем. Однако до последнего времени исследова-ий в этом направлении не было, хотя случаи взрывов в полимеризацион-ой практике и были известны.

Как ниже будет показано, полимеризация винилацетата в условиях юхого теплоотвода действительно обладает сильно выраженной автока-литической и даже взрывной кинетикой. Перед окончанием исследова-ия нам стало известно, что такую же кинетику имеет полимеризация фира метакриловой кислоты [6]. Впоследствии в нашей лаборатории было становлено, что и сополимеризация в условиях плохого теплоотвода ротекает автокаталитическим и взрывным путем.

Методика работ

В основу метода изучения кинетики полимеризации винилацетата нами ыло положено измерение роста температуры реагентов с течением вре-ени за счет теплоты реакции. В работе, посвященной кинетике полиме-изации эфира метакриловой кислоты [6], также был применен такой же етод. Для увеличения точности измерений приходится опыт ставить в условиях некоторой адиабатичности, плохого теплоотвода. Такая поста-новка опытов соответствовала нашей задаче: изучению автокаталитиче-ской полимеризации.

Опыты ставились в реакционном сосуде, изображенном на рис. 1. Этот сосуд пред-ставляет собою ампулку, почти полностью окруженную более широкой, эвакуирован-ной до 10^{-5} мм рт. ст. трубкой. Во внутреннюю ампулку при помощи специального отростка вставлялась двухспайная термопара медь-константан, соединенная с галь-ванометром φ точности порядка 0,05° С. Другой спай термопары опускался в дьюаров-ский сосуд с тающим льдом. Реакционный сосуд перед опытом погружался в водяной термостат, температура которого регулировалась с точностью $\pm$ 0,3° С при помощи реле с толуоловым терморегулятором.

Объектом исследования был винилацетат, полученный в Московском институте пластмасс. Очистка его была произведена путем разгонки, после чего константы ока-зались такими

$$t_к = 73^\circ \text{C};\quad d_4^{20} = 0{,}930;\quad \eta_D^{20} = 1{,}3950.$$

В качестве катализатора применялась перекись бензоила, очищенная двукрат перекристаллизацией из этилового спирта. Перед опытом перекись всыпалась в р ционную ампулку через специальный отросток, который после вливания туда же нилацетата запаивался. Вязкость продукта полимеризации определялась при пом запаянного вискозиметра Оствальда, применяемого для определения летучих жид стей. Вискозиметр с 8 см³ 2% (весов.) бензольного раствора поливинилацетата мещался в водяной термостат с температурой 20° С. Измерение времени истечения ис туемой жидкости производилось через 30 мин.

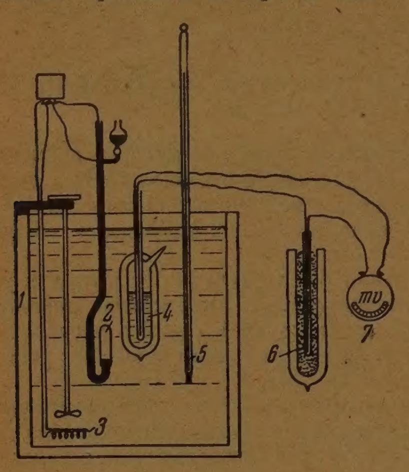


Рис. 1. Схема установки. *1*—термостат, *2* — терморегулятор, *3* — нагреватель, *4* — реакционный сосуд, *5*—термометр, *6* — дьюар, *7* — гальванометр

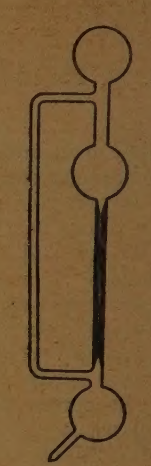


Рис. 2. Вискозиметр

Следует отметить, что в тех случаях, когда процесс полимеризации заканчивалс образованием твердого продукта, для приготовления 2% бензольного раствора поли винилацетата применялся более концентрированный бензольный раствор, получав шийся при извлечении из реакционного сосуда твердого полимера. Процент заполи меризованного винилацетата в этом растворе определялся по сухому остатку посл испарения растворителя при температуре 60° С. Измерение вязкости обоих типов рас творов (приготовленных путем непосредственного растворения твердого поливинил ацетата в бензоле и разбавлением концентрированных бензольных растворов) давал вполне идентичные результаты. Расчет удельной вязкости, среднего молекулярног веса и средней длины цепи производился по формулам Штаудингера:

1) удельная вязкость

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1,$$

где

$$\eta_r = \frac{\text{вязкость раствора}}{\text{вязкость растворителя}};$$

2) средний молекулярный вес

$$M = \frac{\eta_{sp}}{k_m c},$$

где k_m для поливинилацетата равен $2{,}6 \cdot 10^{-4}$, а c — концентрации мономера в молях/кг растворителя (для 2% растворов $c = 0{,}2325$);

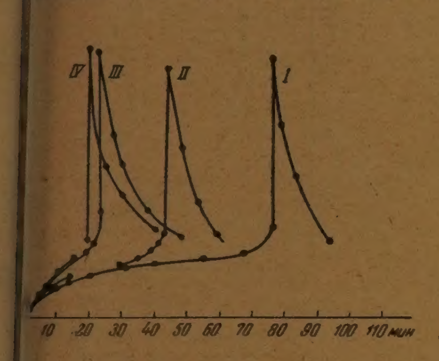
3) средняя длина цепи равна $\frac{\text{мол. вес}}{\text{эквивалент цепи}}$ (эквивалент цепи для винилацетата равен 43).

Результаты работы

На рис. 3 приведена серия кривых, показывающих кинетику полимеризации винилацетата при разных начальных температурах (67, 70, 80 и 85° С) и при одном и том же содержании мономера и катализатора.

[Н]а оси абсцисс отложено время в минутах, а на оси ординат темпера[тур]а. Каждая кривая показывает, как повышается температура винилаце[тата] во времени, т. е., как автокаталитически увеличивается скорость про[цесс]а при разных начальных температурах. Сначала имеет место нагрев [реа]кционного сосуда до температуры термостата, затем идет период индук[ции] — медленная реакция со сравнительно медленным ростом темпера[тур]ы, а затем начинается автокаталитический участок кривой с весьма [ост]рым поднятием температуры на 185—190° (до 250—270°) в течение [вре]мени порядка одной-трех минут.

Правые ветви кривых показывают охлаждение полимера до темпера[тур]ы термостата после окончания процесса. Довольно резкий спад этих [вет]вей показывает, что адиабатичность в наших опытах была далеко не [иде]альная. Тем не менее она оказалась достаточной для обеспечения зна[чит]ельной автокаталитичности процесса.



[Рис.] 3. Зависимость кинетики полимериза[ции] винилацетата от начальной температу[ры]: I — $t = 65°$; II — $t = 70°$; III — $t = 80°$; IV — $t = 85°$

Рис. 4. Зависимость периода индукции от начальной температуры

Очень интересно, что независимо от начальной температуры и степени [п]олимеризации разогрев винилацетата почти всегда одинаков, а именно [1]85—190°. Этот разогрев, повидимому, определяется одинаковым во всех [сл]учаях количеством винилацетата и катализатора. Начальные темпера[ту]ры влияют только на периоды индукции и на вязкость поливинилацетата, [х]арактеризующую степень, глубину полимеризации.

Зависимость периода индукции от начальной температуры видна из [ри]с. 4, где на оси абсцисс показаны эти температуры, а на оси ординат — [п]ериоды индукции в минутах. Мы видим, что с повышением начальной [т]емпературы период индукции сначала (до 70°) резко сокращается, а затем, [п]ри температурах порядка 70—85°, уменьшается уже сравнительно слабо.

Из табл. 1 видно, что с ростом начальной температуры до 65—70° вяз[к]ость резко понижается, а затем мало изменяется.

Таблица 1

Зависимость вязкости поливинилацетата от начальной температуры

Начальная температура в °C	$\eta \cdot 10^{8}$	η_{sp}	Мол. вес M (средн.)	Длина цепи
50	14,96	1,807	13350	310
60	12,94	0,563	9313	216
65	11,29	0,363	6005	140
70	10,97	0,325	5376	125
80	10,78	0,302	4996	114
85	10,79	0,303	5012	116

Таким образом и период индукции, и вязкость сильно зависят от начальной температуры только в области низких начальных температур (до 65—70°). При более высоких температурах обе эти характеристики винилацетата сравнительно мало изменяются.

На рис. 5 приведена зависимость автокаталитической кинетики полимеризации винилацетата от количества катализатора (в процентах) при одном содержании мономера и одной и той же начальной температуре, равной 70° С. Кривая первая относится к 1% катализатора, вторая — к 1,5%, третья — к 2% и четвертая — к 3%. И в этой серии кривых разогрев за счет теплоты реакции имеет почти одинаковую величину (порядка 185—190°). Это обстоятельство говорит об отсутствии влияния катализатора на конечную температуру реакции. Количество катализатора влияет

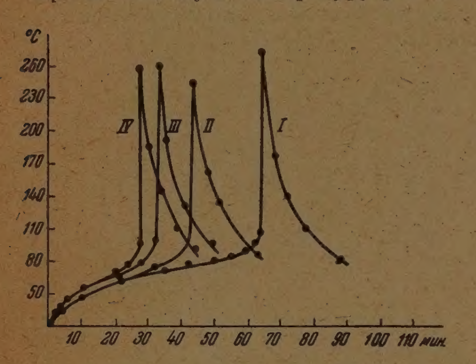


Рис. 5. Зависимость кинетики полимеризации винилацетата от количества катализатора — перекиси бензоила. *I* — 1%; *II* — 1,5%; *III* — 2%; *IV* — 3% катализатора

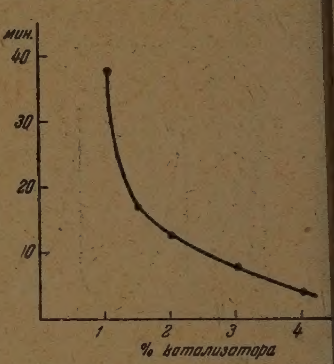


Рис. 6. Зависимость периода индукции от количества катализатора

главным образом на период индукции, т. е. на время, предшествующее автокаталитическому развитию реакции. Коль скоро этот автокатализ уже наступил, количество катализатора на кинетику особого влияния не оказывает. Зависимость периода индукции от количества катализатора видна из рис. 6. Эта зависимость сравнительно велика только в области малых количеств катализатора (до 1—1,5%); при добавлении к мономеру больших количеств катализатора период индукции уже мало изменяется. Зависимость вязкости полимера от количества катализатора приведена в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость вязкости поливинилацетата от количества катализатора

% перекиси бензоила	$\eta \cdot 10^3$	η_{sp}	Средний молекулярный вес	Средняя длина цепи
0,5	16,27	0,965	15964	371
1,0	12,39	0,496	8205	191
1,5	10,93	0,320	5294	123
2,0	10,59	0,279	4615	107
3,0	10,01	0,209	3457	80
4,0	10,40	0,256	4235	98

Из табл. 2 следует, что увеличение количества катализатора до 1,5—2% приводит к резкому снижению величины вязкости. Дальнейшее увеличе-

ие примеси катализатора уже почти не изменяет вязкости. Таким образом и период индукции, и вязкость одинаково сильно зависят от количества катализатора только до 1,5—2% его содержания; дальнейшее увеличение его не вносит больших изменений.

Заслуживает внимания и следующий факт: прибавление катализатора больше 1,5—2% связано с образованием желтоватого и несколько текучего при комнатной температуре полимера. Желтый цвет последнего указывает на то, что избыток катализатора, повидимому, разлагается без обычного участия в процессе.

В связи с этим значительный интерес приобретает вопрос о том, почему независимо от степени и глубины полимеризации, на которые указывает вязкость, разогрев при всех изученных условиях имеет почти одну и ту же величину, а именно 185—190°.

В предварительной части исследования мы столкнулись с невозможностью, при некоторых условиях, доведения опытов до благополучного конца из-за взрывов и разрушения при этом реакционных сосудов. Это продолжалось до тех пор, пока опыты ставились в ампулках с диаметром в 20 мм и с количеством винилацетата, равным 7 см³. После перехода на ампулки с диаметром в 10 мм и количество винилацетата порядка 3 — 5 см³ кинетика приобрела описанный выше автокаталитический характер (рис. 3 и 5). Рис. 7 иллюстрирует две кинетические кривые, полученные в сосуде с диаметром, равным 20 мм, и с 7 см³ винилацетата (катализатор 1,0%) при начальной температуре, равной 60 и 70°. Оба опыта закончились взрывом. Обе кривые (рис. 7) отличаются только периодами индукции. Он несколько больше при более низкой начальной температуре.

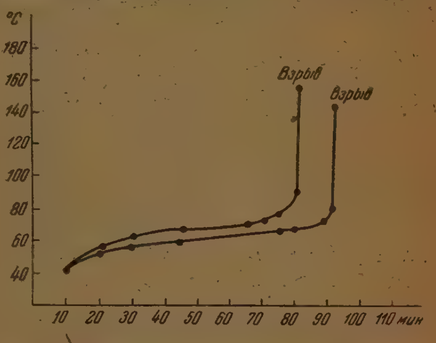


Рис. 7. Кинетика полимеризации с взрывным окончанием

Из приведенных только-что данных следует, что кинетика полимеризации несомненно зависит и от диаметра реакционных сосудов, и от количества мономера.

Обсуждение результатов работы

Наиболее важным результатом данного исследования является установление автокаталитической и даже взрывной кинетики полимеризации винилацетата. Это дает основание полагать, что и другие полимеризационные процессы в условиях некоторой адиабатичности могут протекать подобным же образом и что, следовательно, они в этом отношении похожи на реакции горения.

Известно, что реакции горения сыграли значительную роль в создании теории разветвляющихся цепей. Однако и тепловая теория вполне удовлетворительно истолковывает сопровождающиеся обычно значительным выделением тепла явления автокатализа и взрыва в области горения. Полимеризационные медленные реакции большинство исследователей считает цепными. Тем не менее, по аналогии с реакциями горения, нельзя и автокаталитическую, и взрывную полимеризации считать только цепным разветвляющимся процессом.

В пользу такого вывода говорят установленные в данной работе закономерности, характеризующие зависимость периода индукции от начальной температуры полимеризации и от количества катализатора (рис. 4 и 6).

Эти закономерности могут с одинаковым успехом быть истолкованы как тепловой теорией, так и теорией разветвляющихся цепей.

Иначе дело обстоит с найденной в этой работе зависимостью вязкости поливинилацетата от начальной температуры и количества катализатора (табл. 1 и 2). Как известно, вязкость является показателем величины молекулярного веса полимера, длины его цепей (табл. 1 и 2). Уменьшение вязкости говорит об укорочении этих цепей и о соответственном увеличении их числа. Рост начальной температуры и количества катализатора, ведущий к закономерному (до известного предела) снижению вязкости продукта полимеризации, повидимому, дает увеличение числа исходных центров полимеризации в ущерб окончательной длине цепи последней. Если учесть, что исходные центры полимеризации являются, согласно современным данным, также начальными центрами цепного полимеризационного процесса, а полимеризационные цепи — продукт его цепного механизма, то снижение вязкости с ростом начальной температуры и, особенно, количества катализатора является веским аргументом в пользу цепного механизма полимеризации винилацетата.

В связи с этим особого внимания заслуживает тот факт, что зависимость вязкости от начальной температуры и количества катализатора идентична зависимости периода индукции от тех же факторов (рис. 4 и 6). Это говорит об идентичности причины, вызывающей уменьшение как вязкости, так и периода индукции с ростом начальной температуры и количества катализатора. Согласно теории разветвляющихся цепей, период индукции — это время, необходимое для накопления достаточного для автокаталитического или взрывного ускорения процесса числа начальных активных центров. С этой точки зрения период индукции должен укорачиваться с ростом начальной температуры и количества катализатора, инициирующего активные центры. Вязкость продукта полимеризации также зависит от числа начальных центров и от всякого фактора, обусловливающего это число, так как от последнего зависят число и длина полимеризационных цепей.

Таким образом, идентичность зависимости вязкости и периода индукции от одних и тех же факторов безусловно говорит о цепном механизме полимеризации в наших опытах, по крайней мере в начальной стадии ее, в стадии накопления активных центров и зарождения цепей за счет этих инициируемых катализатором центров. В дальнейшем, вероятнее всего, имеет место перерождение цепного механизма в тепловой, детонационный, взрывной.

Выводы

1. Разработан метод изучения кинетики полимеризации в условиях плохого теплоотвода.

2. Установлен автокалитический, взрывной характер полимеризации винилацетата в этих условиях.

3. Изучена зависимость кинетики полимеризации от начальной температуры и количества катализатора.

4. Изучена зависимость вязкости поливинилацетата от тех же факторов.

5. Показана идентичность зависимости периода индукции и вязкости от тех же факторов.

6 Найденные закономерности и факты истолкованы в соответствии с теориями разветвляющихся цепей и теплового автокатализа.

7. Высказано предположение о перерождении цепного механизма полимеризации в тепловой, детонационный.

Академия наук УССР
Институт физической химии
Киев

Поступила
4. II. 1950

ЛИТЕРАТУРА

. С. А. Каменская и С. С. Медведев. Журн. физ. хим., **14**, 922, 1940; С. С. Медведев, О. М. Корицкая и Е. Н. Алексеева, Журн. физ. хим., **17**, 391, 1943.
. О. М. Мамонтова, А. Д. Абкин Н. и С. С. Медведев, Журн. физ. хим., **14**, 36 (1940).
. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., **59**, 241, 1937.
. М. В. Поляков и сотр.; Работы, опубликованные в Журн. физ. хим. за 1931—1941 гг.
. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, 1934.
. G. Schulz u. F. Blaschke, Z. Elektrochem., **47**, 749, 1941.

О РАВНОВЕСИИ ГИДРОЛИЗА ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТИОНА *

И. Г. Рысс

Первое определение константы равновесия гидролиза гексафторосиликатиона

$$SiF_6'' + 2H_2O \rightleftarrows SiO_{2\,\text{гидратир}} + 4H^{\cdot} + 6F' \qquad (1)$$

было проведено Кубелька и Пржистоупил [1]. Из колориметрических измерений pH насыщенных Na_2SiF_6 растворов фтористого натрия, полученных частичным разложением кремнефтористоводородной кислоты едким натром, и стехиометрических зависимостей они вычислили для 23° идеальную константу равновесия

$$K = \frac{(H^{\cdot})^4 (F')^6}{(SiF_6'')} = \frac{(H^{\cdot})^4 (F')^8}{L_{Na_2SiF_6}} = 2{,}3 \cdot 10^{-27}.$$

Автор совместно с Н. П. Бакиной [2] потенциометрически измерил pH ряда растворов фтористого натрия, насыщенных кремнефтористым натрием и гидратированной кремневой кислотой. При подходе к равновесию с обеих сторон наблюдались совпадающие значения pH. Из измерений растворимости и коэффициента активности насыщенного раствора Na_2SiF_6 ** и приближенно оцененных коэффициентов активности NaF было найдено среднее значение K для температуры 20°

$$K = \frac{a_H^4 \cdot (m_{NaF}\,\gamma_{NaF})^8}{a_{Na_2SiF_6} \cdot a_{H_2O}^2} = 1{,}0 \cdot 10^{-27}. \qquad (2)$$

Соответствующий пересчет данных Кубелька и Пржистоупила привел к величине $K_{23} = 1{,}7 \cdot 10^{-27}$.

Вычисленные частные значения константы гидролиза систематически возрастали с повышением концентрации раствора NaF. Логарифмируя уравнение (2), можно найти

$$pH = 2\lg \frac{m_{NaF} \cdot \gamma_{NaF}}{a_{H_2O}^{1/4}} - \frac{\lg K + \lg a_{Na_2SiF_6}}{4}. \qquad (3)$$

При построении соответствующего графика обнаруживается, что между использованными нами [2] данными существует прямолинейная зависимость, но угловой коэффициент прямой равен приблизительно 1,7. Это указывает на наличие систематической и пропорциональной pH ошибки в опытах или расчетах. Такой ошибкой явилась, повидимому, неправильная оценка γ_{NaF}. При использовании значений γ_{NaF}, определенных позднее опубликования нашей работы [2] Розенфельдом [3,4], Робинсоном [5] (из упругости паров раствора при 25°) и Иветом и Де-Вризом [6] (из э. д. с.), кривые $pH = f\left(\lg \frac{m\gamma}{a^{1/4}}\right)$ приближаются к теоретическому наклону. Наилучшее схождение получается при использовании данных Робинсона или Розенфельда. При этом опытные данные удовлетворительно передаются уравнением

$$pH = 2\lg \frac{m_{NaF} \cdot \gamma_{NaF}}{a_{H_2O}^{1/4}} + 7{,}98. \qquad (4)$$

---

* Опытная часть проведена совместно с | Е. С. Слуцкой |.

** $a = 4m^3\gamma^3 = 4 \cdot 0{,}0356^3 \cdot 0{,}567^3 = 3{,}29 \cdot 10^{-6}$.

Таблица 1

Моляльность NaF m	lg $(m\gamma)$	pH по ур-нию (4)	pH найдено
0,9046	$\bar{1}$,746	7,47	7,36—7,38
0,4524	$\bar{1}$,475	6,93	6,88—6,93
0,2262	$\bar{1}$,204	6,39	6,38—6,42

Уравнению (4) соответствует значение $K = 4 \cdot 10^{-28}$.

Упомянутые измерения были проведены в условиях, при которых не может ...тно сказаться искажающее влияние сосуществующих равновесий [7]

$$SiF_6'' \rightleftarrows SiF_{4aq} + 2F'; \; K_2 = 0,65 \cdot 10^{-6}; \quad (5)$$

$$SiF_{4\,aq} + 2H_2O \rightleftarrows SiO_{2\,aq} + 4HF_{aq}; \; K_3 = 1,04 \cdot 10^{-8}. \quad (6)$$

Нет также и опытных указаний на возможность образования гидроксоионов, ...ример $SiF_4(OH)_2''$, аналогичных гидроксофтороборатиону $[BF_3OH]'$, но можно ...саться возможного влияния недостаточной определенности термодинамических ...йств гидратированной кремневой кислоты, которые могут зависеть от метода ...этовления ее и изменяться со временем. Оценка влияния этого фактора могла ...ь сделана дополнительными измерениями, проведенными при применении новых ...азцов кремневой кислоты. Не изучен был вопрос и о температурной зависимости ...станты гидролиза. Вычисление ее из теплового эффекта недостаточно надежно ...едствие возможных погрешностей термохимических определений [8].

...пределение константы гидролиза SiF_6'' при 20—40° изучением растворов KF, насыщенных K_2SiF_6 и гидратированной SiO_2

Так как K_2SiF_6 значительно менее растворим, чем Na_2SiF_6, изучение ...гло быть проведено в более широкой области изменения концентрации ...орида, чем при применении натриевых солей. Положение равновесия ...стигалось с двух сторон, как и в прежней работе [2].

Материалы. Кремнекислота получалась гидролизом фтористого кремния, ...делявшегося термическим разложением $BaSiF_6$ и очищавшегося пропусканием ...эез хромовую смесь, концентрированную серную кислоту и фильтр из стеклянной ...ы. Осадок кремнекислоты промывался до удаления кремнефтористоводородной ...слоты и сушился на воздухе в течение месяца. Воздушно-сухое вещество ...держало 83,2% влаги.

Химически чистый фтористый калий перекристаллизовывался между 40—20°. ...нцентрация его растворов проверялась взвешиванием в виде K_2SO_4. Более ...збавленные растворы готовились по навескам концентрированного раствора.

Образец K_2SiF_6 описан ранее [9]. 1,1 *N* KOH очищался от карбоната известко...м методом и после определения весового титра разбавлялся по навескам.

Измерение электродвижущей силы цепей производилось при ...мощи компенсатора по Раису; нуль-инструментом являлся зеркальный гальвано...тр с чувствительностью $1,6 \cdot 10^{-9}$ A, внутренним сопротивлением 390 Ω.

Постоянство температуры в термостате соблюдалось с точностью ± 0,05°.

Нормальные элементы были проверены ВИМС и периодически сверялись с за...сным элементом.

Электродные системы. Для предотвращения возможного взаимодействия ...следуемых растворов со стенками электродных сосудов последние были изготов...ны из прозрачного кварца. Индикаторным электродом служил хингидронный ...ектрод. При некоторых измерениях применялся водородный электрод (позолочен...я платина, покрытая палладиевой чернью). Водород получался электролизом KOH ...никелевыми электродами. Водород промывался щелочным раствором плюмбита, ...элочным раствором перманганата, сушился хлористым кальцием, пропускался над ...тертым платинированным асбестом и затем насыщался водяными парами при бар...тировании через погруженный в тот же термостат сосуд с другой порцией иссле...емого раствора. Сравнительным электродом служил нормальный каломельный ...ектрод.

Носики электродов были погружены в сосуды с теми же растворами, сое[...] няющиеся между собой KCl-агаровым сифоном.

Проведение опытов. Растворы фтористого калия насыщались K_2S[...] и SiO_2 в течение двух месяцев при комнатной температуре (19—21°) и перед изм[...] рением pH выдерживались в термостате в течение 3—4 час. При измерениях при 4[...] растворы KOH перебалтывались в термостате с избытком K_2SiF_6 в течение 4—5 ча[...] после чего они быстро переносились в электродные сосуды, погруженные в термост[...]

Результаты измерений и вычисленные значения констант гидр[...] лиза приведены в табл. 2. Коэффициенты активности растворов инте[...] полировались из вычисленных Розенфельдом [10] величин. Эти величин[...] близки к найденным Робинсоном [5]. Вычисленные позднее Розенфе[...] дом [3,4] значения γ кажутся преувеличенными.

Значение активности насыщенного раствора K_2SiF_6 равны 2,05·10[...] при 20° и $1{,}27 \cdot 10^{-6}$ при 40° [9]. Метод расчета K аналогичен примене[...] ному выше [уравнение (2)], но не учитывалось незначительное отклон[...] ние значения a_{H_2O} от единицы.

Таблица 2

Температура °C	Метод приготовления смеси	Индикаторн. электрод	m_{KF}	$\lg\gamma_{KF}$	pH	$\lg K$
	1	Водородн. . . .	1,000	$\bar{1},813$	8,09	$\overline{28},83$
	2	» . . .	0,498	$\bar{1},832$	7,52	$\overline{28},84$
	1	Хингидр. . . .	0,2320	$\bar{1},9005$	7,05	$\overline{28},62$
	1	» . . .	0,1200	$\bar{1},921$	6,42	$\overline{27},03$
20	2	» . . .	0,08494	$\bar{1},932$	6,14	$\overline{27},10$
	2	Водородн. . . .	0,08494	$\bar{1},932$	6,12	$\overline{27},02$
	1	Хингидр. . . .	0,0591	$\bar{1},940$	5,83	$\overline{27},06$
	2	» . . .	0,04626	$\bar{1},9455$	5,64	$\overline{27},01$
	2	Водородн. . . .	0,04626	$\bar{1},9455$	5,71	$\overline{28},73$
		Среднее . . .	—	—	—	$\overline{28},92$
	2	Хингидр. . . .	0,3398	$\bar{1},8875$	6,85	$\overline{27},81$
	2	Водородн. . . .	0,3398	$\bar{1},8875$	6,86	$\overline{27},85$
	2	Хингидр. . . .	0,11165	$\bar{1},925$	5,98	$\overline{27},76$
40,0	2	» . . .	0,03767	$\bar{1},950$	5,12	$\overline{27},62$
		Среднее . . .	—	—	—	$\overline{27},76$

Примечание. 1 — смесь приготовлена из раствора KF, K_2SiF_6 и SiO_2.
2 — смесь приготовлена из раствора KOH и K_2SiF_6.

При 20° наибольшее отклонение единичных значений $\lg K$ от сред[...] него равно 0,3, что соответствует изменению K вдвое. Среднее значе[...] ние $\lg K$ удовлетворительно сходится с найденным ранее значением.

Колебания в значениях $\lg K$ при 40° меньше, чем при 20°. Из сред[...] них значений константы гидролиза может быть вычислена теплота реак[...] ции $\Delta H = -Q$ для интервала температур 20—40°: $\Delta H = 17{,}6$ ккал.

Определение константы гидролиза при 15—35° изучением не насыщенных гексафторосиликатом растворов

Более надежная оценка температурной зависимости константы гидро-а может быть получена при измерении температурной зависимости pH дном и том же растворе. Ввиду медленности насыщения раствора сафторосиликатом желательно использовать раствор не насыщенный а имеющий фиксированную концентрацию SiF_6''. Следует устранить иффузионные потенциалы, которые могли несколько исказить результы, описанные в предыдущем разделе статьи.

Электродвижущая сила цепи Pt/хингидрон, $NaF_{(m_1)}$, $Na_2SiF_{6(m_2)}$, $Cl_{(m_3)}$, AgCl / Ag определяется выражением:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln (a_{H^\cdot} \cdot a_{Cl'}),$$

уда

$$pH = \frac{E - E^0}{0{,}19844T} + \lg a_{Cl'}. \tag{7}$$

Логарифм активности хлор-иона может быть вычислен из m_3 и коэффициента активности, оцениваемого по второму приближению теории бая — Гюккеля.

Для возможности расчетов константы гидролиза необходимо подавить дролиз SiF_6'', чтобы достигнуть незначительности изменения концентраи F' и SiF_6'' при повышении температуры. Ориентировочные подсчеты казали, что при $m_1 = 0{,}1$ и $m_2 \approx 0{,}004$ это условие выполняется.

Материалы. Фтористый натрий был получен взаимодействием химически стого HF с недостатком соды. Высушенный осадок прокаливался для разрушея $NaF \cdot HF$ и Na_2SiF_6. Все операции велись в платиновой посуде. Продукт растволся в воде без остатка и не содержал Cl' и SO_4''. Раствор его был нейтрален по нолфталеину при комнатной температуре и принимал слабощелочную реакцию при ревании.

Кремнефтористый натрий был получен двойной перекристаллизацией химически стого продукта в кварцевой посуде. Перекристаллизованная соль сушилась сперва д серной кислотой, затем при 100°.

Хлористый натрий перекристаллизовался высаливанием химически чистой соляй кислотой. После двукратного высаливания соль прокаливалась в платиновом тле при 600°.

Изготовление хлоросеребряных электродов. Изогнутая спиью платиновая проволока электролитически серебрилась в растворе аргентоцианда в течение 48 час. при 0,6 mA / см². После тщательного промывания электроды двергались анодной поляризации в 0,25 N HCl в течение 5 час. при 0,4 mA / см². сле четырехкратной попеременно анодной и катодной поляризации (по 5 мин.) ектроды хранились коротко замкнутыми в растворе HCl. Потенциалы отдельных ектродов отличались между собой не более чем на 0,1—0,2 mV. При включении х в 1 N KCl против нормального каломельного электрода э. д. с. равнялась ,9—44,1 mV при 18°.

Изготовление растворов и измерение э. д. с. В приготовленом по навеске ~ 0,001 N NaCl, находившемся в кварцевой колбе, растворялись вески NaF и Na_2SiF_6, после чего прибавлялось ~ 0,1 г SiO_2. После длительного балтывания взвеси ею заполнялись стеклянные промежуточные сосуды, сосуд для лоросеребряного электрода и кварцевый сосуд хингидронного электрода. После родувания заполненных растворами сосудов током очищенного азота составлясь цепь. Диффузия хингидрона к хлорсеребряному электроду предотвращалась аличием длинных носиков электродных сосудов и введением промежуточного сосуда.

После выдерживания в термостате в течение 1—3 час. измерялась э.д.с. После становления постоянного потенциала температура изменялась на несколько градуов для следующего измерения и т. д. Данные, полученные при нагреве и охлажении, хорошо сходились.

Вычисление pH, константы гидролиза и ΔH

Интерполяцией опытных данных были получены значения E
15, 20, 25, 30 и 35°, приведенные в табл. 3 и 4.

Значение $E°$ для цепи хингидронный — хлоросеребряный электрод даны Ха
дом и Райтом [11]. Точность их данных $\pm 0,1$ mV при температурах 0—2
$\pm 0,15$ mV при 30—40°, но как показывает сравнение первых и вторых разнос
возможные ошибки в изменении $E°$ при переходе от одной температуры к дру
значительно меньше (не превосходят 0,01—0,02 mV).

Коэффициенты активности Cl′ вычислялись по второму приближению тео
Дебая — Гюккеля

$$\lg \gamma = -\frac{S\sqrt{\Gamma}}{1 + k'a\sqrt{\Gamma}} - \lg(1 + 0,036\,m).$$

Численные значения констант S и k' взяты по Харнеду и Оуэну [12]. Кажущи
ионный диаметр a был принят за 4,3 Å, соответственно среднему ионному диаме
в растворах HCl.

Определенные Робинсоном [5] при 25° коэффициенты активности растворов
превосходно передаются тем же уравнением с $a = 3,7$. Это значение среднего д
метра было использовано для вычисления γ_{NaF} в исследуемых растворах при
ных температурах. Было принято, что коэффициент активности иона фтора равен
же величине.

Коэффициенты активности SiF_6'' были интерполированы из данных Рийс
Хадльстона [13] для растворов той же ионной силы. Температурной зависимос
коэффициента активности мы были вынуждены пренебречь, но это не могло оказ
существенного влияния на результаты.

Моляльности ионов F′ и SiF_6'' были приняты равными исходным моляльнос
NaF и Na_2SiF_6 в исследованных смесях.

Важнейшим источником ошибок расчета константы равновесия является
достаточная определенность индивидуальных коэффициентов активности отдельн
ионов, в особенности SiF_6''. Учитывая сходство ионов Na˙ и F′, можно надеяться,
принятое предположение $\gamma_{F'} = \gamma_{Na'} = \gamma_{NaF}$ вряд ли содержит значительную ошиб
но так как эта величина входит в константу равновесия в шестой степени, то вли
ние этой ошибки значительно усиливается.

Ошибка в $E - E°$ на $\pm 0,2$ mV соответствует ошибке в pH на $\pm 0,0035 - 0,0$
и ошибке в константе равновесия на $\pm 3,5\%$. Меньшее значение могли иметь оши
ки в концентрации растворов. Вычисление теплоты гидролиза для каждого пят
градусного интервала приводит к значительным относительным ошибкам, в свя
с относительно малым изменением $\lg K$ в таком интервале. Так, например, в инте
вале 15—20° ошибке в $\lg K$ на 0,01 соответствует ошибка в ΔH, равная $\sim 0,77$ кка
Все же эти расчеты были сделаны, чтобы характеризовать отсутствие значительн
случайных колебаний в отдельных значениях $\lg K$.

Несмотря на то что не вполне достоверен третий десятичный знак величин
и $\lg\gamma$, в расчетах $\lg K$ был использован и четвертый знак, так как изменение е
более или менее верно передает температурную зависимость величин.

Данные измерения и результаты расчетов приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

$m_1 = 0,09669$; $m_2 = 0,003969$; $m_3 = 0,001127$; $\Gamma = 0,21946$; $\lg\gamma_{SiF_6''} = \bar{1},456$

°C	$E-E°$ милливольты	$\lg\gamma_{Cl'}$	pH	$\lg\gamma_{F'}$	$\lg K$	ΔH ккал.
15	503,50	$\bar{1},885_8$	$5,744_7$	$\bar{1},880_8$	$\overline{27},464$	
						18,0
20	508,81	$\bar{1},885_0$	$5,684_9$	$\bar{1},879_8$	$\overline{27},397$	
						17,3
25	514,24	$\bar{1},884_0$	$5,629_1$	$\bar{1},878_7$	$\overline{27},613$	
						17,2
30	519,72	$\bar{1},883_0$	$5,575_7$	$\bar{1},877_7$	$\overline{27},821$	
						16,0
35	525,40	$\bar{1},882_0$	$5,527_4$	$\bar{1},878_3$	$\overline{26},008$	
						Для 15—35° $\Delta H = 17,14$

Таблица 4

$m_1 = 0,1080$; $m_2 = 0.00348$; $m_3 = 0,001127$; $\Gamma = 0,2392$; $\lg\gamma_{SiF_6''} = \overline{1},435$

C	$E-E^\circ$ милливольты	$\lg\gamma_{Cl'}$	pH	$\lg\gamma_{F'}$	$\lg K$	ΔH ккал
5	508,36	$\overline{1},882_4$	$5,826_3$	$\overline{1},876_9$	$\overline{27},180$	18,1
0	513,77	$\overline{1},881_5$	$5,766_4$	$1,875_9$	$\overline{27},414$	17,6
5	519,23	$\overline{1},880_6$	$5,709_9$	$\overline{1},874_9$	$\overline{27},634$	17,1
0	524,80	$\overline{1},879_6$	$5,656_5$	$\overline{1},873_3$	$\overline{27},841$	17,4
5	530,29	$\overline{1},878_5$	$5,603_8$	$1,872_7$	26,045	
						Для 15—35° $\Delta H = 17,56$

Вычисленные значения ΔH имеют тенденцию к понижению их при вышении температуры. Так как парциальная молярная теплоемкость льных электролитов обычно отрицательна, а в процессе гидролиза исло ионов резко возрастает, то можно было бы ожидать даже несколько олее резкого падения ΔH при повышении температуры.

Точность экспериментальных данных недостаточна, чтобы оценить еличину ΔC_p. Из изменения $\lg K$ в интервале 15—35°, $\Delta H = 17,14$, 7,56; в среднем 17,30 ккал.

Теплота реакции для 25° может быть принята равной среднему значению для интервала 20—30°. Изменения $\lg K$ в этом интервале хорошо ходятся в обеих сериях измерений: $\Delta \lg K = 0,0424$ (табл. 3) и ,0427 (табл. 4). Этим значениям соответствует $\Delta H_{298} = 17,23$, 17,36; реднее 17,3 ккал.

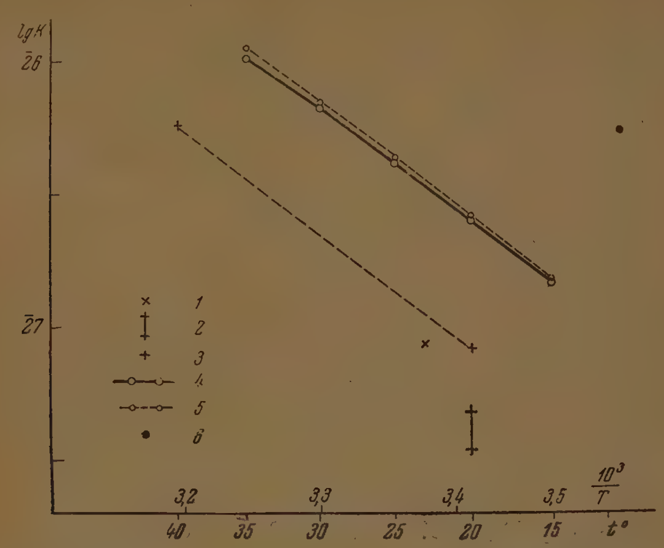
Обсуждение результатов

На рисунке представлены значения логарифма константы гидролиза как функция $\frac{1}{T}$. Полученные разными методами данные удовлетворительно сходятся между собой. Наиболее резко выпадает значение $\lg K$, вычисленное из кинетических измерений степени гидролиза Na_2SiF_6 [7].

Во всех методах источником ошибок расчета являлась оценка индивидуальных коэффициентов активности ионов фтора и SiF_6''. Ошибка в $\gamma_{F'}$ могла играть большую роль в измерениях, проведенных в растворах KF (табл. 2).

В данных табл. 2 дополнительными источниками ошибок могла являться ошибка в вычислении активности насыщенных растворов соответствующих гексафторосиликатов; можно полагать, что для Na_2SiF_6, в связи с большой растворимостью, оценка γ менее точна; помимо того и само значение растворимости Na_2SiF_6 менее точно. Эти же данные искажаются и диффузионными потенциалами. В связи с тем, что подвижности ионов $K^{\cdot}$ и F' отличаются между собой значительно более, чем подвижности ионов $Na^{\cdot}$ и F', диффузионные потенциалы могли иметь большую величину в данных табл. 2. Вероятно, они преувеличивали pH и преуменьшали вычисленное значение $\lg K$. Наконец, при измерениях в более концентрированных растворах могла наблюдаться и солевая ошибка хингидронного электрода.

Наиболее надежны данные табл. 3 и 4. Несмотря на наличие указанных ошибок и на то, что в каждом методе измерений применяли различные образцы гидратированной кремнекислоты, наибольшее расхождение lg *K* при 20° равно 0,8. Это соответствует расхождению в Δ равному 1,07 ккал.



1 — вычислено из измерений Кубелька и Пржистоупила; *2* — вычислено из измерений И. Г. Рысса и Н. П. Бакиной; *3* — табл. 2; *4* — табл. 3; *5* — табл. 4; *6* — из степени гидролиза Na_2SiF_6

Так как мало вероятно, чтобы влияние отмеченных выше ошибок было направлено против влияния изменения свойств образцов гидратированной кремневой кислоты, можно полагать, что возможные различия свободной энергии различных образцов гидратированной кремневой кислоты не превосходят этой величины.

Значение стандартной максимальной работы и приращения энтропии процесса гидролиза могут быть вычислены из среднего для табл. 3 и 4 значения

$$\lg K_{298} = \overline{27},623 \text{ и } \Delta H^0_{298} = 17,3 \text{ ккал};$$

$$\Delta F^0_{298} = -RT \ln K = \frac{4,575 \cdot 298,1 \cdot 26,377}{1000} = 35,97 \text{ ккал};$$

$$\Delta S^0_{298} = \frac{\Delta H^0_{298} - \Delta F^0}{298} = -62,6 \text{ кал/°C}.$$

Выводы

1. Произведен уточненный пересчет известных ранее данных о равновесии гидролиза SiF_6''.

2. Из измерений pH насыщенных гексафторосиликатом калия растворов фтористого калия вычислены константы гидролиза SiF_6'' при 20° и 40°. Значения lg *K* при 20° удовлетворительно сходятся с найденными ранее Δ*H* = 17,6 ккал.

3. Из измерений pH в цепях без переноса вычислены значения конынты равновесия и ΔH при 15—35°; $\Delta H^0_{298}=17{,}3$ ккал; $\Delta F^0_{298}=35{,}97$ ккал, $_{298} = -62{,}6$ кал.

4. Незначительное расхождение результатов измерений $\lg K$, превеиных с различными образцами SiO_2, указывает на сравнительно незнаельное различие термодинамических свойств различных образцов ратированной кремневой кислоты. Возможные изменения свободной ргии их не превышают 1 ккал.

Металлургический институт
им. И. В. Сталина
Днепропетровск

Поступила
13.III.1950

ЛИТЕРАТУРА

P. Kubelka, Přistoupil. Zs. anorg. allg. Chem., **197** 391, 1931.
М. Г. Рысс, Н. П. Бакина, ДАН, 2, 19, 1936.
Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabell., Erg. B. III, 2148.
Karagunis, Hawkinson, Damköhler, Zs. phys. Chem., A 151, 433, 1930.
R. Robinson, Journ. Amer. Chem. Soc., **63**, 628, 1941.
R. Ivett, T. de Vries, Journ. Amer. Chem. Soc., **63**, 2821, 1941.
И. Г. Рысс, Журн. общ. хим., **16**, 331, 1946.
И. Г. Рысс, Журн. физ. хим., **14**, 571, 1940.
И. Г. Рысс, Журн. физ. хим. **21**, 197, 1947.
Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabell. Erg. B. II, 1121.
H. Harned, Wright, Journ. Am. Chem Soc., 55, 4849, 1933.
H. Harned, Owen, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, N. Y., 1943.
A. Rees, L. Hudleston, Journ. Chem. Soc., 1648, 1931.

К ТЕОРИИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В ДИМЕРАХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

М. А. Ковнер и В. А. Чуенков

Наличие потенциальной кривой с двумя минимумами характерно дл многих физических задач. Так, например, все неплоские молекулы, ка содержащие, так и не содержащие одинаковые атомы, имеют два один ковых потенциальных минимума, соответствующие двум положения равновесия ядер. Одно из них получается из другого путем инверс всех ядер в центре тяжести [1]. У всех таких молекул наблюдает инверсионное удвоение колебательных уровней, ведущее к расщеплени колебательных частот, что находит свое проявление в спектрах.

Наиболее подробно эта проблема рассмотрена на примере молекулы NH_3 [2], [3 Кроме того, могут быть случаи, когда в поле с двумя потенциальными минимума движется не какой-либо атом, а электрон. Известным примером является H_2^+. Др гим примером служат колебания электрона в кристаллической решетке щелочн галоидных кристаллов, в которой имеются незанятые ионами узлы*. Эти колебани электрона приводят к смещению частот в спектрах поглощения кристаллов и должн повидимому, играть роль в теории так называемых *M*-центров.

Но особое значение приобретает теория потенциальных кривых с двумя мин мумами в связи с проблемой водородной связи, встречающейся, как ныне устано лено, во многих молекулах и кристаллах. В полимерах и различного рода асс циатах атом водорода колеблется в поле двух электроотрицательных атом (F, O, N, Cl).

Остановимся на краткой характеристике имеющихся работ [2, 3]. В этих работа для аналитической аппроксимации хода потенциальной энергии выбирались фун ции, при помощи которых возможно решение колебательного уравнения Шредингер и таким образом, выбор этих функций носил формальный характер. Тем не мен полученные при их помощи результаты оказались практически мало зависящими о выбора той или иной функции. Необходимо далее отметить, что если при помощ таких функций удалось удовлетворительно интерпретировать инверсионное удвоени в NH_3, то для трактовки расщепления уровней, вызываемого наличием двух мини мумов, например в димерах карбоновых кислот, являющихся предметом настоящег исследования, эти функции непригодны по следующей причине: если в NH_3 п мере удаления атома N от положений равновесия в сторону больших значени высоты пирамиды энергия стремится к некоторому конечному предельному знач нию, соответствующему энергии отрыва атома N, то в димерах карбоновых кисло энергия атома H стремится к бесконечности при приближении его к одному и атомов O. По этой причине в настоящей работе построена еще одна потенциальна функция с двумя минимумами, соответствующая физическим условиям задачи Далее сделана попытка сопоставления теории с имеющимися экспериментальным данными, в частности предпринято вычисление высоты потенциального барьер в димерах кислот на основании их спектров комбинационного рассеяния.

Теория резонансного расщепления колебательных уровней в димерах карбоновых кислот

Ход потенциальной кривой, вдоль которой движется атом H в димере может быть удовлетворительно описан при помощи простой формально функции вида:

$$U = D\left(1 - \frac{4z^2}{R^2}\right)^2, \qquad (1$$

---

* Пример принадлежит доц. М. Л. Кац.

D — высота потенциального барьера, R — [р]асстояние между двумя [мин]имумами, равное в на[шем] расчете 0,7 Å, z — расстояние атома от симметричной точки (рис. 1). [Ра]стояния O . . . O и O—H [при]няты равными 2,7 и 1 Å [соо]тветственно [4]. Хотя [при] $z = \pm 1{,}35$ Å функция [U] не обращается в бесконечность, но она достигает большой величины $\sim 196\,D$, что делает ее [в т]акой же мере приемлемой, как функцию Морзе [дл]я двухатомных молекул. [Мо]жно весьма просто вычислить расщепления колебательных уровней, [по]льзуясь формулой Л. Д. [Ла]ндау и Е. М. Лифшиц[а].

По аналогии с электронными уровнями H_2^+ и колебательными уровнями NH_3, колебательные уровни $(RCOOH)_2$ образуют систему уровней, симметричных и антисимметричных по отношению к отражению в срединной плоскости. Согласно [5], расщепление i-го уровня равно

$$E_{i-} - E_{i+} = \frac{h\nu_i}{\pi} e^{-\frac{2\pi}{h}\int\limits_{z=-a_i}^{z=a_i} \sqrt{2M(E_i - U)}\, dz} \qquad (2)$$

где ν_i — механическая частота колебаний на i-ом нерасщепленном уровне, M — масса протона, E_i — энергия i-го нерасщепленного уровня. Показанное на рис. 1 расстояние

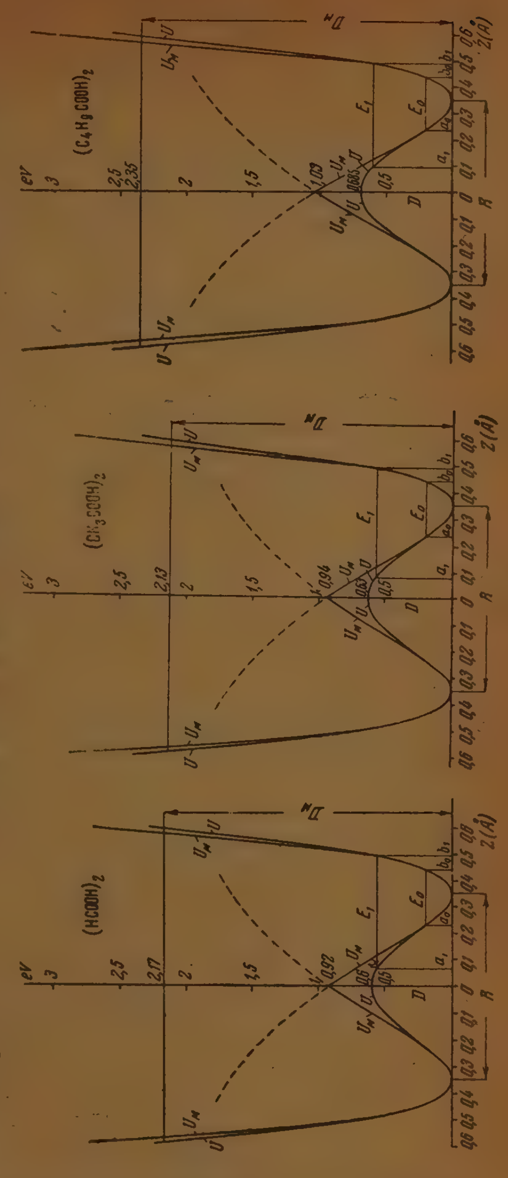


Рис. 1

$$a_i = \frac{R}{2}\sqrt{1 - \sqrt{\frac{E_i}{D}}}.$$

Так как использование уравнения (2) предполагает знание величины E_i для одной потенциальной ямы, то мы вынуждены аппроксимировать функцию (1) двумя пересекающимися кривыми типа Морзе:

$$U_M = D_M\left(1 - e^{-A\left(\frac{R}{2} - z\right)}\right)^2, \quad z > 0,$$

$$U_M = D_M\left(1 - e^{-A\left(\frac{R}{2} + z\right)}\right)^2, \quad z < 0.$$

Функция (1) обладает, однако, тем существенным преимуществом, для нее

$$\left(\frac{dU}{dz}\right)_{z=0} = 0.$$

Далее,

$$\nu_e = \frac{A}{2\pi}\sqrt{\frac{2D_M}{M}}.$$

Из (1) находим, что

$$\left(\frac{d^2U}{dz^2}\right)_{z=\pm\frac{R}{2}} = \frac{32D}{R^2}.$$

Приравнивание вторых производных функций (1) и (3) дает

$$A = \frac{4}{R}\sqrt{\frac{D}{D_M}} \quad \text{и} \quad \nu_e = \frac{2}{\pi R}\sqrt{\frac{2D}{M}};$$

соответственно

$$E_i = \frac{2h}{\pi R}\sqrt{\frac{2D}{M}}\left(v_i + \frac{1}{2}\right) - \frac{2h^2}{\pi^2 R^2 M}\,\frac{D}{D_M}\left(v_i + \frac{1}{2}\right)^2.$$

Уравнения (5) обеспечивают точное совпадение кривых (1) и (3) вблиз минимумов. Графики функций (1) и (3) показаны на рис. 1. Для вычи ления разностей типа (2) необходимо, далее, обратиться к вычислени значений ν_i, отличающихся от ν_e и принимающих различные значени при различных значениях колебательного квантового числа v_i ([5 стр. 195):

$$\nu_i = \frac{1}{\sqrt{2M}\int\limits_{a_i}^{b_i}\frac{dz}{\sqrt{E_i - U}}} = \sqrt{\frac{2D}{M}}\,\frac{\sqrt{1 + \sqrt{\frac{E_i}{D}}}}{R\,\mathrm{F}\left(\frac{\pi}{2}, k_i\right)}, \qquad (7$$

где a_i указано выше, $b_i = \frac{R}{2}\sqrt{1 + \sqrt{\frac{E_i}{D}}}$, F — эллиптический инте грал первого рода и

$$k_i = \sqrt{\frac{2\sqrt{\frac{E_i}{D}}}{1 + \sqrt{\frac{E_i}{D}}}}.$$

Интеграл

$$I_i = \int\limits_{z=-a_i}^{z=a_i}\sqrt{|E_i - U|}\,dz = \frac{R}{3}(1 - \xi_i)\sqrt{D(1 + \xi_i)}$$

$$\left\{\frac{h_i^2 - 1}{h_i^2}\,\mathrm{F}\left(\frac{\pi}{2}, h_i\right) + \frac{h_i^2 + 1}{h^2}\,\mathrm{E}\left(\frac{\pi}{2}, h_i\right)\right\}, \qquad (8)$$

F, E — полные эллиптические интегралы *

$$\xi_i^2 = \sqrt{\frac{E_i}{D}} < 1, \quad h_i^2 = \frac{1-\xi_i}{1+\xi_i}.$$

...нчательно формула (2) принимает вид:

$$E_{i^-} - E_{i^+} = \frac{h}{\pi R}\sqrt{\frac{2D}{M}} \cdot \frac{\sqrt{1+\sqrt{\frac{E_i}{D}}}}{F\left(\frac{\pi}{2}, k_i\right)} e^{-\frac{2\pi}{h}\sqrt{2M}\, I_i}, \tag{9}$$

E_i дано в (6) и I_i в (8).

Полагая $i = 0,1$, пользуясь (6), (9) и (8), мы сможем вычислить ...ности $E_{1^-} - E_{1^+}$, $E_{0^-} - E_{0^+}$ и

$$\Delta = (E_{1^-} - E_{1^+}) - (E_{0^-} - E_{0^+}) = (E_{1^-} - E_{0^-}) - (E_{1^+} - E_{0^+}) \tag{10}$$

...ункции величины D, если будет задано отношение $\frac{D}{D_M}$, о чем ска...о ниже.

Определение высоты потенциального барьера по спектральным данным

Для этой цели необходимо знать экспериментальные значения вели...и расщеплений уровней O — H связи в димерах кислот.

Таких конкретных данных в литературе нет. М. И. Батуев [6] дает две ...стоты колебания O — H связи в димере муравьиной кислоты: 2942 ... 2956 см$^{-1}$, уксусной: 2990 и 3028 см$^{-1}$, изовалериановой: 3120 ... 3185 см$^{-1}$. Эти частоты наблюдены в спектрах комбинационного рас...яния, причем появление дублетов М. И. Батуев объясняет резонансным ...сцеплением, вызываемый взаимодействием колебаний атомов водорода ...ух одинаковых гидроксильных групп в димере. Нетрудно видеть, что ...о объяснение не может быть принято. Действительно, представим ...сть потенциальной энергии молекулы, соответствующую колебаниям ...дородов гидроксилов в виде:

$$U_H = \frac{kp^2}{2} + \frac{kq^2}{2} + k_{12}pq, \tag{11}$$

...е p и q — смещения атомов H из положений равновесия. Введя коор...инаты

$$P = \frac{p+q}{2}, \quad Q = \frac{p-q}{2}, \tag{12}$$

...риведем (11) к виду:

$$U_H = \alpha P^2 + \beta Q^2. \tag{13}$$

---

* Не смешивать обозначение $E\left(\frac{\pi}{2}, h_i\right)$ с энергией E_i.

Формула (8) любезно предоставлена нам проф. Сарат. гос. ун-та Н. Г. Чудаковым, за что авторы выражают ему свою благодарность.

Молекулы кольцевых димеров карбоновых кислот принадлежат к груп симметрии C_{2h}. Разложение приводимого представления колебательн движений на неприводимые имеет вид:

$$\Gamma_v = 9A_g + 4A_u + 3B_g + 8B_u. \quad (1$$

Координаты (12) соответствуют симметричному и антисимметрично колебаниям атомов H в гидроксилах (рис. 2). ν_s принадлежит предста лению A_g и активна в спектре комбинационного рассеяния, а ν_a пр надлежит представлению B_u и активна в инфракрасном спектре. След вательно, в спектре комбинационного рассеяния должна наблюдать только одна частота ν_s. Однако вследствие наличия двух потенциальн минимумов каждый из уровней энергии, соответствующих частоте расщепляется на два (рис. 3).

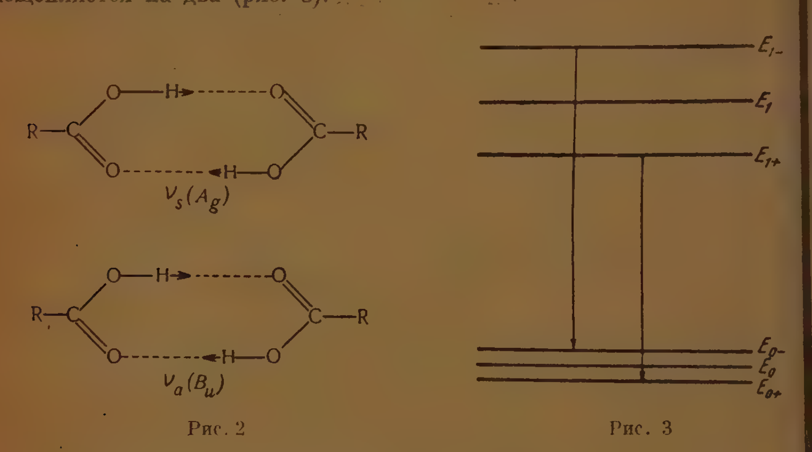


Рис. 2 Рис. 3

Можно предположить, что наблюденные М. И. Батуевым дублеты неп средственно соответствуют переходам $1^+ \to 0^+$ и $1^- \to 0^-$ в согласии с пр вилами отбора для спектра комбинационного рассеяния. Тогда для ра ностей вида Δ получим значения 14, 38 и 65 см$^{-1}$ для $(HCOOH)$ $(CH_3COOH)_2$ и $(C_4H_9COOH)_2$ соответственно.

Как показывают вычисления Уолла и Глоклера [3], расщеплен колебательных уровней несимметрично, т. е. $E_{i^-} - E_i \neq E_i - E_{i^+}$. Одна для предварительной оценки величины D по данным М. И. Батуева мож этим пренебречь и положить, что $E_1 - E_0 = 2949$, 3009 и 3152,5 см для трех кислот соответственно. При помощи этих численных значен и формулы (6) определим $\frac{D}{D_M}$, а вслед за тем значения E_0 и E_1 в о дельности в функции D. Тогда оказывается возможным выполнить в числение по формулам (9) и (10), т. е. найти зависимость разност $E_{1^-} - E_1$, $E_{0^-} - E_{0^+}$ и Δ от D. Графики зависимости Δ от D для вс трех кислот представлены на рис. 4. По этим графикам найдем, ч значениям $\Delta = 14{,}38$ и 65 см$^{-1}$ отвечают значения

$$D = 1{,}135;\ 0{,}995 \text{ и } 0{,}94\,\text{eV}. \quad (1$$

Но эти значения, повидимому, следует считать завышенными по сл дующим причинам.

Если бы были известны экспериментальные данные по скорост образования или распада димеров карбоновых кислот, то энергию акт вации можно было бы вычислить. Но ввиду их отсутствия можно лиш

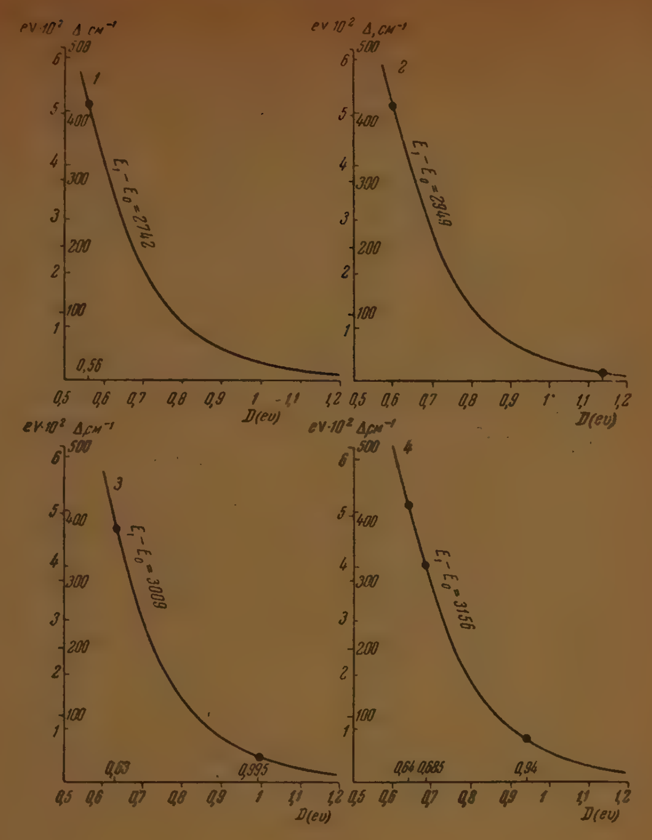


Рис. 4

иблизительно сравнить энергию активации, необходимую для перехода ома H от одного атома O к другому с энергией активации сходных оцессов, например, кетоэнольных превращений, отношение скоростей торых, по Райсу [7], при 0° и 10° C равно трем. Отсюда легко вычислить, что энергия активации равна 0,73 eV. Латимер [8] нашел для соты потенциального барьера в случае льда 0,4 eV, а Кетелаар [9] для HF_2 даже 0,31 eV. Правда, данные Кетелаара не заслуживают довея, так как в его работе расчет не приводится, и, кроме того, он нал для расстояния HF значение 0,78 Å, тогда как в действительности о равно 0,95 Å.

С другой стороны, М. И. Батуев [10] нашел для муравьиной кислоты ачения высоты потенциального барьера, равное 0,78 eV, а для других слот, начиная с пропионовой, 1,0 eV. Эти значения также следует итать завышенными по изложенным выше соображениям. Кроме того, счет М. И. Батуева вызывает следующие возражения: 1) параметры кривых орзе (*a* и *D* в обозначениях М. И. Батуева) выражаются по известным формулам через частоту бесконечно малых колебаний, тогда как М. И. Батуев подставил в эти формулы частоты оптических переходов, что равносильно пренебрежению ангармоничностью. 2) Эта погрешность, как гко проверить, привела к преувеличенным значениям расстояний OH соответственно к преуменьшенным расстояниям между потенциальными нимумами. 3) Заранее нет уверенности в том, что зависимость между

энергией связи и частотой OH для соединений различной химичес[...] природы будет выражаться одной плавной кривой, как это предпо[...]жено М. И. Батуевым в отличие от его утверждения о глубоко различ[...] электронной структуре радикала OH в различных химических соеди[...]ниях. 4) Наличие угловой точки при пересечении кривых Морзе п[...]водит к переоценке величины барьера. Это видно из рис. 1.

Однако можно предположить, что М. И. Батуевым правильно устанав[...]вается закономерное возрастание величины D в ряду кислот, тогда [...] последовательность (15) обратная. По этой причине, а также ввиду то[...] что значения (15) являются, как уже сказано, повидимому, завыш[...]ными, рассмотрим еще другой возможный вариант интерпретации дуб[...]тов М. И. Батуева. Предположим, что последние представляют собой сост[...]ные частоты, возникающие в результате комбинирования частот переход[...] между расщепленными уровнями OH с частотами водородной связи [...] Это предположение находится в общем согласии с новой частотно-мод[...]ляционной теорией М. И. Батуева [11], в которой тем не менее отсутству[...] объяснение наблюденных ранее дублетов.

Далее, естественно, возникает вопрос о численных значениях ω [...] ряду кислот. Ранее эта частота предполагалась характеристической. Одна[...] в работе В. М. Чулановского и П. Д. Симовой [12] показано, что $\omega = 200$ см[...] для муравьиной кислоты и 170 см$^{-1}$ для уксусной. В силу одинаков[...] химической природы атомов, участвующих в образовании водородн[...] связи, ее силовые постоянные также можно считать примерно равным[...] Отсутствие же характеристичности следует объяснить главным образом те[...] что, в отличие от гипотезы Е. Ф. Гросса и В. И. Валькова [13], ω опре[...]ляется не массами атомов кислорода, а приведенной массой димера в цело[...] Колебания вдоль водородной связи следует рассматривать как транс[...]ционные колебания двух мономеров относительно друг друга, прич[...] группа OH увлекает за собой остальные атомы мономера, который в эт[...] случае можно рассматривать как жесткую систему. Из сказанного с[...]дует, что в гомологическом ряду должно приближенно соблюдать[...] соотношение:

$$\omega \sim \frac{1}{\sqrt{\mu}}, \qquad (1[...]$$

где μ — приведенная масса димера. Для первых двух членов ряда (1[...] оправдывается на опыте. Его интересно проверить для всего ряда. В сл[...]чае $(CCl_3COOH)_2$ из (16) следует, что $\omega = 102$ см$^{-1}$, тогда как В. М. Ч[...]лановский и П. Д. Симова нашли 124 см$^{-1}$. Но в этом случае откл[...]нение от (16) легко объяснить влиянием полярной группы CCl_3.

Возвращаясь к дублетам М. И. Батуева и обозначая для краткос[...] $E_1 - E_0 = \Delta_-$ и $E_1 - E_0 = \Delta_+$,* предположим, что имеют место соотн[...]шения:

$$1.\quad (HCOOH)_2 \quad 2942 = \Delta_+^a + \omega^a,$$

$$2956 = \Delta_-^a - \omega^a. \qquad (1[...]$$

$$2.\quad (CH_3COOH)_2 \quad 2990 = \Delta_+^b + \omega^b,$$

$$3028 = \Delta_-^b - \omega^b. \qquad (1[...]$$

$$3.\quad (C_4H_9COOH)_2 \quad 3120 = \Delta_+^c + \omega^c,$$

$$3185 = \Delta_-^c - \omega^c; \qquad (1[...]$$

$\omega^a = 200$, $\omega^b = 170$ и $\omega^c = 130$ см$^{-1}$ по (16). Из (17), (18) и (19) найчто $\Delta^a = \Delta^a_- - \Delta^a_+ = 414$; $\Delta^b = 378$ и $\Delta^c = 325$. По этим данным ис. 4 (*2, 3, 4*) найдем, что $D^a = 0{,}60$; $D^b = 0{,}63$ и $D^c = 0{,}685$ eV *. тим значениям D отвечают вычисленные по формуле (9) расщепя:

$$E^a_{1^-} - E^a_{1^+} = 422,\ E^a_{0^-} - E^a_{0^+} = 8;\ E^b_{1^-} - E^b_{1^+} = 385,$$
$$E^b_{0^-} - E^b_{0^+} = 7;\ \ E^c_{1^-} - E^c_{1^+} = 330,\ E^c_{0^-} - E^c_{0^+} = 5 \text{ см}^{-1}.$$

'еперь значения D возрастают в порядке, установленном Батуевым. і же принять во внимание несимметричность расщеплений [3], то разности $E_1 - E_0$ в случае муравьиной кислоты возможны все знаія в пределах 2742 — 3156 см$^{-1}$. Этим крайним значениям отвечают вые *1* и *4* на рис. 4, из которых при $\Delta = 414$ следует что $D^a = 0{,}56$ 65. Аналогичные поправки к D^b и D^c в (20) не превысят $\pm 0{,}05$ eV. 3 то же время из рис. 1 видно, что значения D, вычисленные по ечению кривых Морзе, значительно превышают (20), составляя ; 0,94; 1,03 eV, что вообще характерно для кривых, пересекаюся с образованием угловой точки.

Выводы

1. Построена функция, описывающая ход потенциальной энергии роблеме двойного минимума.
2. При помощи этой функции вычислены расщепления колебательных вней OH в димерах карбоновых кислот в зависимости от высоты енциального барьера.
3. Показано, что наблюденные М. И. Батуевым в спектрах рассеяния этих ют дублеты могут быть объяснены, как переходы между расщепленш уровнями OH или как составные частоты, возникающие путем бинирования частот упомянутых переходов с частотой водородной зи, причем вторая интерпретация представляется более вероятной.
4. На основе этого второго предположения и численных значений денных М. И. Батуевым частот сделана оценка высоты потенциального ьера в димерах муравьиной, уксусной и изовалериановой кислот.

Государственный
ниверситет им. Н. Г. Чернышевского
Кафедра теоретической физики
Саратов

Поступила
31. III. 1950

ЛИТЕРАТУРА

Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, стр. 239.
Morse a. Stueckelberg, Helv. Phys. Acta, 4, 337, 1931.
Dennison a. Uhlenbeck, Phys. Rev., 41, 313, 1932;
Rosen a. Morse, Phys. Rev., 42, 210, 1932.
Manning, Journ. Chem. Phys., 3, 136, 1935.
Wall a. Glocker, Journ. Chem. Phys., 5, 314, 1937.
Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина. Химическая связь и строение молекул, 1946, стр. 327—328.
Л. Д. Ландау и Е. Л. Лифшиц. Квантовая механика, ОГИЗ, 1948, стр. 209.
М. И. Батуев, ДАН, 59, 1117, 1948.
Ф. О. Райс, Механизм гомогенных органических реакций, ОНТИ, 1935, стр. 76.
Latimer, Chem. Rev., 44, 59, 1949.
Kastelaare, Les spectres moléculaires, Paris, 1947, p. 136.
М. И. Батуев, Журн. физ. хим., 23, 1405, 1949.
М. И. Батуев, Журн. физ. хим., 23, 1399, 1949.
В. М. Чулановский и Н. Д. Симова, ДАН, 68, 1033, 1949.
Е. Ф. Гросс и В. И. Валькер, ДАН, 68, 1013, 1949.

* При определении D^c использована кривая *4* в пренебрежении различием кду значениями 3152,5 и 3156.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОР НИТРОНАФТОЛОВ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

Н. М. Дыхно и А. И. Шатенштейн

Настоящая работа является продолжением выполненных в нашей ла ратории исследований, посвященных изучению комплексов ароматичес нитросоединений с основаниями [1—5].

Мы установили [3], что полосы в спектрах поглощения растворов нитро- и по нитрофенолятов в жидком аммиаке смещены по сравнению с их положением в сп рах водных растворов тех же веществ, и приписали это образованию комплексов ме ионами нитрофенолята и растворителем, являющимся сильным основанием.

Аналогичные эффекты были обнаружены при измерении спектров поглощения творов нитро- и полинитрофенолятов в безводном гидразине [4] и в органичес средах, содержащих анионы очень слабых кислот (типа иона энолята ацетона Как безводный гидразин, так и анионы слабых кислот относятся к числу силь оснований, и это согласуется с предложенным объяснением причины изменений в с трах поглощения.

Характер изменений в спектрах растворов нитрофенолятов в жидком амми не одинаков у разных изомеров. В частности, длинноволновая полоса особенно си смещена в случае метаизомера, причем в отличие от остальных изомеров интенсивн поглощения меньше, чем в водном растворе. Эти отличия мы приписывали тому, в противоположность орто- и паранитрофеноляту в метанитрофеноляте затру обмен электронами между нитро- и оксигруппами. В таком случае у метаизомера слород оксигруппы будет более отрицательным, чем у орто- и параизомеров.

Вследствие низкой диэлектрической постоянной жидкого аммиака в раств электролитов образуются ионные пары. Согласно приведенному рассуждению в раст метаизомера ионные пары должны возникать с большей легкостью, чем в раств других изомеров. Поэтому следует ожидать наиболее низкой электропроводности твора метаизомера. Это было подтверждено измерениями [3].

Нам казалось интересным проверить, в какой мере закономерно установленные при изучении нитрофенолятов, подтвердятся, если об титься к растворам нитронафтолятов в жидком аммиаке.

Ниже описаны результаты измерений спектров поглощения водны аммиачных растворов 4-нитро-1-нафтолята, 2-нитро-1-нафтолята, 1-нит 2-нафтолята и 8-нитро-2-нафтолята, электропроводности растворов э веществ и 5-нитро-1-нафтолята в жидком аммиаке при 25 и —78°. Д сопоставления со спектром 4-нитро-1-нафтолята в этой работе был доп нительно измерен спектр раствора *п*-нитрофенолята в области корот волн, а также на примере спектров *м*-нитрофенолята и 2,4-динитрофе лята подтверждено, что изменения в спектрах, вызываемые жидким амм ком, являются обратимыми.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы пользовались следующими препаратами:

Вещество	Препарат и очистка	Темпер. плавл. °C
1-Нитро-2-нафтол	Перекристаллизован 1 раз из спирта	102,4
2-Нитро-1-нафтол	Синтезирован и очищен *	129

* В. А. Сусловым.

1-Нитро-4-нафтол	То же	166,6
8-Нитро-2-нафтол	»	145,9
1-Нитро-5-нафтол	»	169,5
n-Нитрофенол	«Для аналитич. целей». Перекристаллизован 2 раза из воды	113,8
м-Нитрофенол	«Индикатор»	96
2,4-Динитрофенол	«Индикатор» перекристалл. 1 раз из воды	114

Измерения спектров поглощения растворов

Методика измерений

Измерения спектров поглощения выполнены на спектрографе (размер пластинки × 18) в области спектра от 2400 Å (поглощение жидкого аммиака) до 4500 Å. В качестве кювет для аммиачных растворов служили стеклянные тройники с кварцевыми эскопараллельными окошками, закрепленными в стальных муфтах сплавом Вуда. тройство кювет и методика приготовления растворов в жидком аммиаке описаны нее [6]. Места равных почернений в спектре раствора и растворителя, ослабленного кором разных раскрытий, определяли при помощи визуального фотометра. Каждая ивая получена на основании измерений с несколькими отдельно приготовленными створами разных концентраций порядка 10^{-4} — 10^{-6} мол/л. Это соответствует различм обозначениям на рис. 1—8.

Спектр водных растворов снимали в наборе кювет Шайбе. Спектром сравнения ужил спектр растворителя (0,005 *N* NaOH), ослабленный сектором с раскрытием, вным 10%.

Спектры поглощения растворов изомеров нитронафтолята в разбавленной водной щелочи

Представляет интерес сопоставление спектров водных растворов изоров нитронафтолята не только со спектрами их аммиачных растворов, о составляет главную цель этой работы, но и со спектрами водных раствов изомеров нитрофенолята, а также со спектрами некоторых других оизводных нафталина.

Из сравнения спектров водных щелочных растворов 4-нитро-1-нафтоляи *n*-нитрофенолята видно, что наличие второго кольца вызывает сдвиг видимую область и небольшое увеличение интенсивности поглощения и иводит к выявлению коротковолнового максимума.

Спектры ионов 1-нитро-2-нафтолята и 2-нитро-1-нафтолята значительно личаются друг от друга: в спектре первого вещества имеется три, а в ектре второго вещества две полосы. К спектру ортонитрофенолята ближе ектр 1-нитро-2-нафтолята.

В табл. 1 сопоставлены положения максимумов ($\lambda_{макс}$) в mμ и интенсивсти ($\lg \varepsilon_{макс}$) полос нитрофенолятов и нитронафтолятов.

Различие в спектрах 1,2- и 2,1-производных нафталина уже ранее отмели Ходжсон и Хэтвей [8]. Так, в спектре спиртового раствора 1-нитронафтиламина имеются три полосы, тогда как в спектре 2-нитро-1-нафтилмина присутствуют только две полосы. Эти различия можно наблюдать кже в спектрах простейших производных нафталина: спектры α-изомев (α-нафтиламин [8], α-нитронафталин [8], α-нафтолят [9]) в области 220 до 400 mμ состоят из двух полос; спектры соответствующих β-изоров в той же области длин волн имеют по три полосы (табл. 2). Следовально, число полос в спектрах 1,2- и 2,1-нитронафтиламинов и нитрофтолятов определяется положением амино- или оксигруппы в нафтановом кольце.

Сравнивая спектры поглощения соответствующих изомеров нитрофтолята и нитронафтиламина, мы обратили внимание на то, что сходным ляется не только число полос, но и их положение и интенсивность. Как дно из табл. 3, та же закономерность в общем справедлива, судя по лите-

Таблица

Сравнение спектров изомеров нитрофенолята и нитронафтолята

Вещество	1-я полоса		2-я полоса		3-я полоса	
	$\lambda_{макс}$	$\lg\varepsilon_{макс}$	$\lambda_{макс}$	$\lg\varepsilon_{макс}$	$\lambda_{макс}$	$\lg\varepsilon_{ма}$
п-Нитрофенолят	398	4,26	266	3,40	—	—
4-Нитро-1-нафтолят	450	4,45	325*	3,39	285	3,8
о-Нитрофенолят [7]	412	3,66	285	3,65	250	3,6
1-Нитро-2-нафтолят	430	3,46	330	3,50	265	3,9
2-Нитро-1-нафтолят	450	4,05	290	4,15	—	—

* Полоса слабо выражена.

Таблица 2

Сравнение спектров монопроизводных нафталина

Вещество	1-я полоса		2-я полоса		3-я полоса	
	$\lambda_{макс}$	$\lg\varepsilon_{макс}$	$\lambda_{макс}$	$\lg\varepsilon_{макс}$	$\lambda_{макс}$	$\lg\varepsilon_{ма}$
α-Нитронафталин [8]	342	3,59	243	4,02	—	—
α-Нафтиламин [8]	325	3,71	245	4,36	—	—
α-Нафтолят [9]	335	3,85	245	4,40	—	—
β-Нитронафталин [8]	352	3,44	307	3,92	259	4,40
β-Нафтиламин [8]	346	3,23	283	3,79	240	4,76
β-Нафтолят [8]	350	3,48	280	3,81	240	4,78

Таблица 3

Сопоставление спектров поглощения фенолята и анилина, нафтолятов и нафтиламинов и их нитропроизводных

Вещество	1-я полоса		2-я полоса		3-я полоса	
	$\lambda_{макс}$	$\lg\varepsilon_{макс}$	$\lambda_{макс}$	$\lg\varepsilon_{макс}$	$\lambda_{макс}$	$\lg\varepsilon_{макс}$
Фенолят [7]	288	3,35	—	—	—	—
Анилин [7]	280	3,12	—	—	—	—
п-Нитрофенолят [7]	398	4,26	260	3,40*	—	—
п-Нитроанилин [10]	374	4,19	—	—	—	—
о-Нитрофенолят [7]	412	3,66	285	3,65	250	3,67
о-Нитроанилин [10]	404	3,73	275	3,71	—	—
м-Нитрофенолят [7]	389	3,18	295	3,62	250	4,0
м-Нитроанилин [10]	375	3,20	(233)	(4,26)	—	—
α-Нафтолят [9]	335	3,85	245	4,40	—	—
α-Нафтиламин [8]	325	3,71	245	4,36	—	—
β-Нафтолят [9]	350	3,48	280	3,81	240	4,78
β-Нафтиламин [8]	346	3,23	283	3,79	240	4,76
4-Нитро-1-нафтолят	450	4,45	325	3,39*	285	3,83
4-Нитро-1-нафтиламин [8]	443	4,18	—	—	269	3,94
1-Нитро-2-нафтолят	430	3,46	330	3,50	265	3,95
1-Нитро-2-нафтиламин [8]	420	3,73	324	3,61	(228)	(4,63
2-Нитро-1-нафтолят	450	4,05	290	4,15	—	—
2-Нитро-1-нафтиламин [8]	447	3,94	280	4,27	—	—
8-Нитро-2-нафтолят	450	3,63	350	3,29	270	4,08
8-Нитро-2-нафтиламин [8]	427	3,46	347	3,43	275	4,22

* Подъем кривой в этой области длин волн.

…рным данным, и для спектров растворов изомеров нафтиламина и на…лята, а также для анилина и фенолята и их нитропроизводных*.

…пектры поглощения растворов нитронафтолятов в жидком аммиаке

Подобно спектрам нитрофенолятов, спектры растворов нитронафто…ов в жидком аммиаке отличаются от спектров их водных растворов. …рактер изменений не одинаков у различных изомеров. Длинноволновая …оса в спектре 4-нитро-1-нафтолята почти не меняет положения и лишь …новится несколько интенсивнее. Зато в коротковолновой области выяв…тся новый максимум (рис. 1).

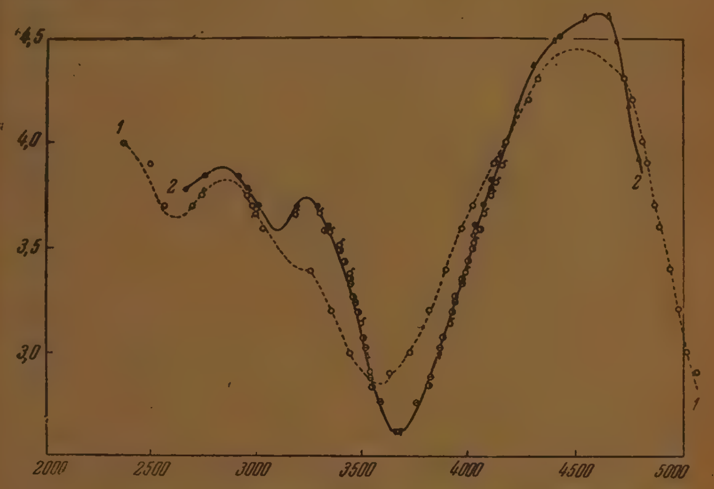


Рис. 1. Спектры поглощения растворов 4-нитро-1-нафтолята. *1* — в водной щелочи (0,005 *N*) и *2* — в жидком аммиаке

В спектре *p*-нитрофенолята сдвиг и повышение интенсивности длинно…лновой полосы более значительны. Небольшой подъем, наблюдаемый в …оротковолновой части спектра водного раствора, разрешается в виде трех …ебольших максимумов (рис. 2).

Изменение в спектре 2-нитро-1-нафтолята сводится к довольно сильному …двигу коротковолновой полосы в сторону длинных волн при значитель…ом понижении ее интенсивности и к небольшому повышению интенсив…ости длинноволновой полосы (рис. 3).

В спектре 1-нитро-2-нафтолята растет интенсивность как длинновол…овой, так и коротковолновой полосы и почти исчезает средняя полоса …рис. 4).

Таким образом, общим для спектров рассмотренной группы изомеров …ри переходе от водного к аммиачному раствору является повышение …нтенсивности длинноволновой полосы при незначительном изменении …е положения.

Напротив, спектр аммиачного раствора *м*-нитрофенолята отличается …т спектра водного раствора сильным сдвигом длинноволновой полосы …в том же направлении при одновременном уменьшении ее интенсивности. В области более коротких волн исчезает средняя полоса (рис. 5).

---

* Амины растворены в спирте, а фенолы в разбавленной водной щелочи.

За отсутствием препаратов мы были лишены возможности измер[ить] спектр 3-нитро-1-нафтолята и 4-нитро-2-нафтолята — прямых анало[гов] метанитрофенолята. Из изомеров, у которых нитро- и оксигруппа наход[ят]-

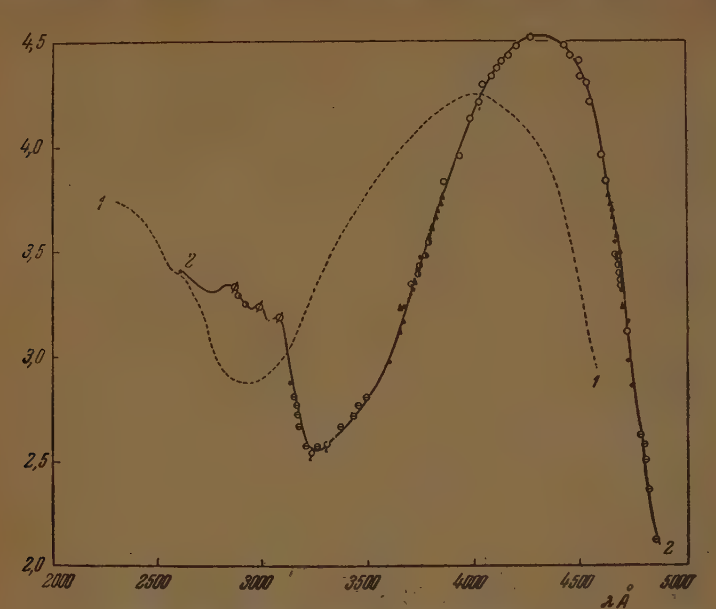


Рис. 2. Спектры поглощения растворов *p*-нитрофенолята. *1* — в водной щелочи (0,005*N*) и *2* — в жидком аммиаке

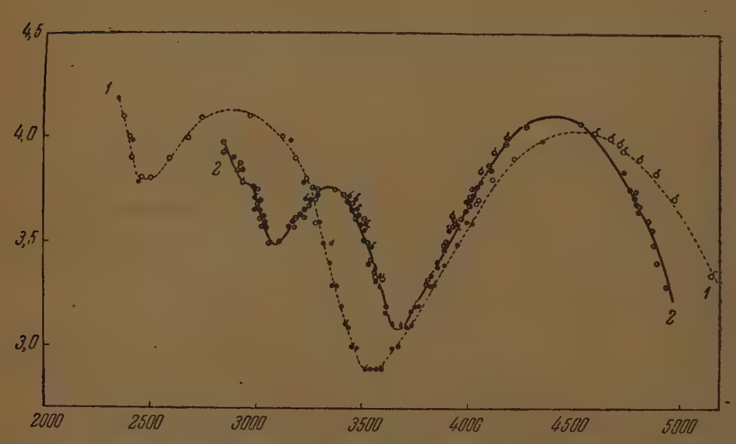


Рис. 3. Спектры поглощения растворов 2-нитро-1-нафтолята. *1* — в водной щелочи (0,005*N*) и *2* — в жидком аммиаке

ся в разных кольцах, выполнены измерения только с 8-нитро-2-нафтолятом и сделаны качественные наблюдения относительно 5-нитро-1-нафтолята.

Имеющиеся в литературе данные позволяют предположить, что эти изомеры ближе стоят к метанитрофенолу, чем к орто- и параизомерам. Сравним константы ионизации ($pK = -\lg K$) изомеров нитрофенолов [11] как кислот и нитроанилинов [12] как оснований в воде:

	Нитрофенол pK	Нитроанилин pK
орто	7,25	14,2
пара	7,25	12,9
мета	8,28	11,4

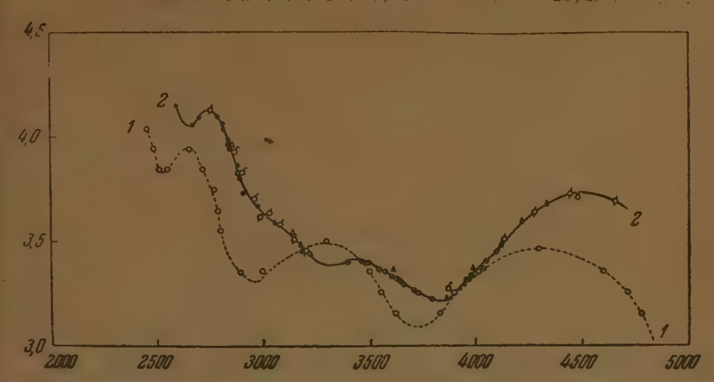


Рис. 4. Спектры поглощения растворов 1-нитро-2-нафтолята. *1* — в водной щелочи (0,005*N*) и 2 — в жидком аммиаке

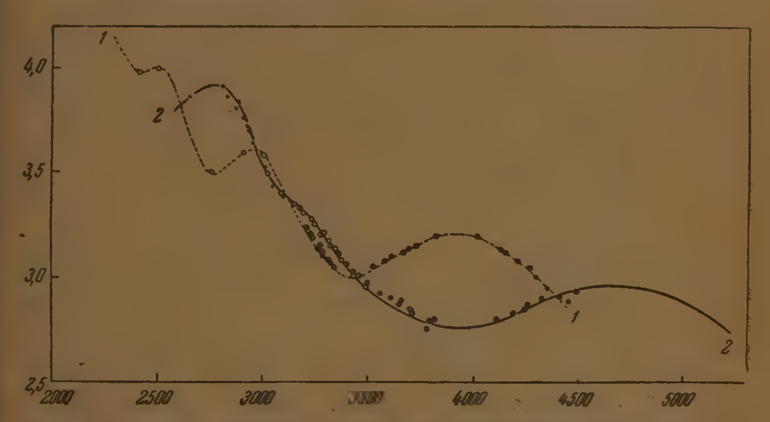


Рис. 5. Спектры поглощения растворов *м*-нитрофенолята. *1* — в водной щелочи (0,005 *N*) и 2 — в жидком аммиаке (проверка обратимости — черными точками отмечены измерения, проведенные в водной щелочи после обработки вещества аммиаком)

Кислотные свойства метанитрофенола выражены слабее, а основные ойства метанитроанилина выражены сильнее, чем у других изомеров. ак видно из следующих данных [12], изомеры 8-нитро-2-нафтиламин-5-нитро-1-нитроанилин, действительно, в своем поведении ближе метанафтиламину.

Нитронафтиламин	pK
2-NO_2-1-NH_2	15,6
1-NO_2-2-NH_2	15,0
4-NO_2-1.NH_2	14,5
3-NO_2-1.NH_2	11,73
4-NO_2-2.NH_2	11,39
5-NO_2-1-NH_2	11,2
8-NO_2-2-NH_2	11,14

Соотношения, существующие для изомеров нитронафтиламина, должны ыть в общем справедливы и для изомеров нитронафтола.

Сравним спектры 8-нитро-2-нафтолята в аммиачном и в водном раство (рис. 6). Переход к жидкому аммиаку сопровождается сильным смещени длинноволновой полосы при понижении ее интенсивности. Средняя поло становится слабо выраженной, т. е. изменения сходны с теми, котор претерпевает в жидком аммиаке спектр метанитрофенолята.

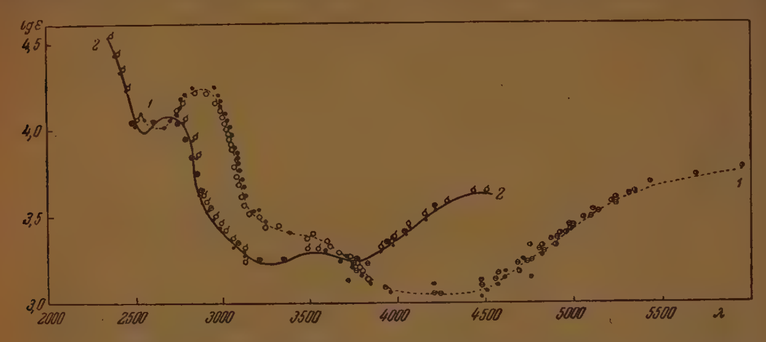


Рис. 6. Спектры поглощения растворов 8-нитро-2-нафтолята. *1*—в водной щелочи (0,005 *N*) и *2* — в жидком аммиаке

Нами не были выполнены измерения спектров поглощения раствор 1-5-нитронафтола, однако качественное сравнение окраски раствор в водной щелочи и в жидком аммиаке свидетельствуют о сильных измен ниях в видимой области спектра: в водной щелочи раствор оранжево-роз вый, в жидком аммиаке раствор интенсивно синий, при добавлении кисл ты (хлористого аммония) синий раствор делается фиолетово-розовым.

В табл. 4 представлены положения и интенсивности полос в спектра поглощения водных и аммиачных растворов нитрофенолятов и нитр нафтолятов.

Таблица 4

Сравнение спектров в воде и в жидком аммиаке

Вещество	Растворитель	1-я полоса				2-я полоса				3-я полоса			
		λ	Δλ	lgε	Δlgε	λ	Δλ	lgε	Δlgε	λ	Δλ	lgε	Δlg
п-Нитрофенолят	Вода [7]	398	35	4,26	0,25	260*		3,40					
	Аммиак	433		4,51		307		3,18					
						298		3,23					
						284		3,34					
о-Нитрофенолят	Вода [7]	412	28	3,66	0,10	285		3,65		250		3,67	
	Аммиак	440		3,76		(не измерено)							
м-Нитрофенолят	Вода [7]	389	85	3,18	—0,22	295		3,62		250	28	4,0	—0,
	Аммиак	474		2,96		—		—		278		3,92	
4-Нитро-1-нафтолят	Вода	450	10	4,45	0,15	325	—1	3,39	0,34	285	0	3,83	0,0
	Аммиак	460		4,60		324		3,73		285		3,88	
1-Нитро-2-нафтолят	Вода	430	20	3,46	0,27	330	14	3,50	—0,09	265	10	3,95	0,1
	Аммиак	450		3,73		344		3,41		275		4,13	
2-Нитро-1-нафтолят	Вода	450	—10	4,05	0,05	—		—		290	5	4,15	—0,3
	Аммиак	440		4,10		334		3,76		295*		3,77	
8-Нитро-2-нофтолят	Вода	450	145	3,63	0,08	350		3,29	0,09	270	20	4,08	0,1
	Аммиак	595		3,71		350*		3,38		290		4,24	

* Подъем кривой в этой области длин волн.

Изменения, наблюдающиеся в аммиачных растворах, не вызваны ка-и-либо химическими превращениями растворенного вещества, а обя-ы только его обратимому взаимодействию с растворителем. В этом ждают результаты измерений спектров растворов метанитрофенолята ,4-динитрофенолята в водной щелочи до и после обработки вещества ким аммиаком. Названные вещества выбраны потому, что изменения пектрах их аммиачных растворов особенно разительны. Как видно из . 5 и 7, наблюдается полное наложение спектров водных щелочных рас-ров, полученных с веществами до и после их обработки жидким аммиа-і.

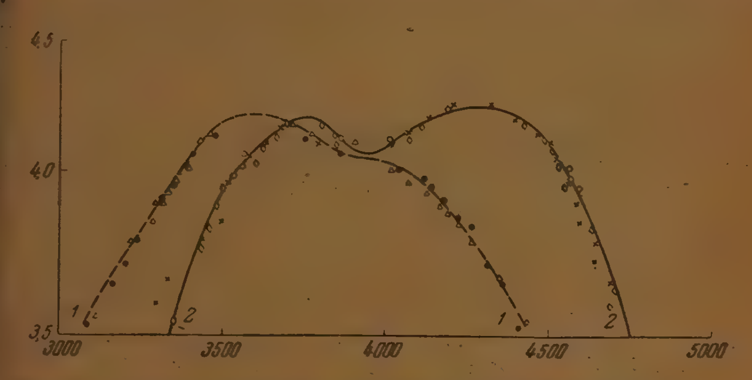


Рис. 7. Спектры поглощения растворов 2,4-динитрофенолята. *1* — в водной щелочи (0,005 *N*) и *2* — в жидком аммиаке (проверка обратимости — черными точками отмечены измерения, проведенные в водной щелочи с веществом, обработанным жидким аммиаком)

б изменении спектра раствора метанитрофенолята в жидком аммиаке при действии кислоты

В прежних работах [3, 4] уже указывалось, что предложенное нами ъяснение причины сдвига полос в спектрах растворов нитрофенолятов растворителях с низкой диэлектрической постоянной не является един-венно возможным. В многочисленных работах Гальбана и сотрудников 3] была выдвинута и защищалась гипотеза о том, что причиной сдвига элос в таких растворителях является ассоциация ионов с образованием энных пар.

Поскольку в аммиачных растворах электролитов заведомо имеются ион-ые пары, требуется специально обосновать положение, что сдвиги полос спектрах поглощения вызваны образованием комплексов кислотно-основ-ого типа, а не наличием ионных пар. С этой целью ранее [4] были прове-ены измерения спектров нитрофенолятов в безводном гидразине. Диэлек-рическая постоянная гидразина достаточно велика, чтобы можно было ренебречь образованием ионных пар в разбавленных растворах. С другой тороны, гидразин еще легче, чем аммиак, образует комплексы с ароматическими нитросоединениями. В работе было показано, что сдвиг длинно-олновой полосы в спектрах гидразиновых растворов значительно превос-одит его величину в спектрах аммиачных растворов. Следовательно, лавной причиной сдвига надо считать образование комплексов кислот-ю-основного типа, а не ассоциацию ионов.

Дополнительным доводом в пользу такого вывода могут служить результаты измерения спектра растворов метанитрофенолята в жидком аммиаке в присутствии разных концентраций хлористого аммония *.

* См. также качественные данные об изменении цвета раствора 5-нитро-1-нафтола в жидком аммиаке при добавлении хлористого аммония (стр. 676).

Из рис. 8 видно, что полученные кривые занимают промежуточное по-ложение между кривыми, характеризующими аммиачный и водный р-творы метанитрофенолята в длинноволновой области спектра, при-все кривые пересекаются в одной точке, что говорит о наличии равнов-ной реакции, смещаемой при действии кислоты. Повышение концентра-соли в растворе благоприятствует образованию ионных пар. Вместе с т-в противоречии с объяснением Гальбана, наблюдается сближение спек-поглощения раствора в жидком аммиаке со спектром раствора нитрофе-лята в водной щелочи, а не углубление различия между ними.

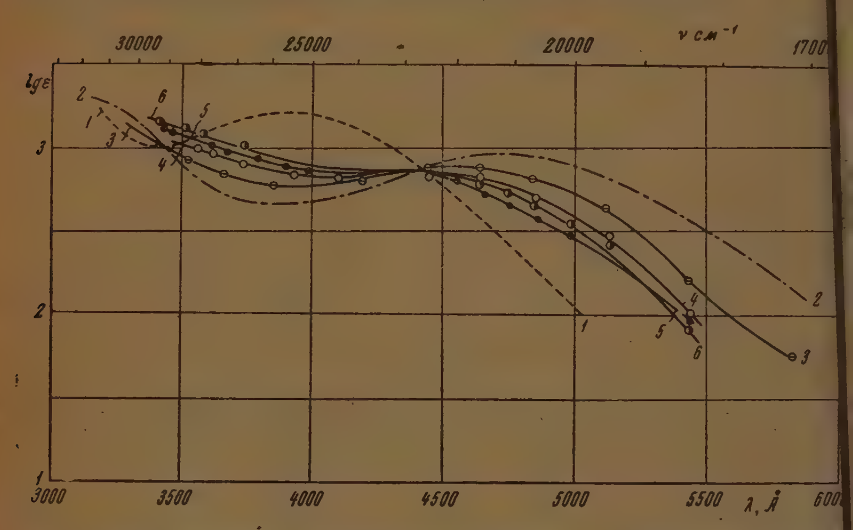


Рис. 8. Спектры поглощения растворов *m*-нитрофенолята. *1* — в водной щелочи (0,005 *N*); *2* — в жидком аммиаке, *3*, *4*, *5*, *6* — в присутствии хлористого аммония: *3* — $c_{NH_4Cl} = 3\cdot10^{-4} N$, *4* — $c_{NH_4Cl} = 3\cdot10^{-3} N$, *5* — $c_{NH_4Cl} = 2\cdot10^{-2} N$, *6* — $c_{NH_4Cl} = 0{,}2\ N$

Если считать, например, что изменение спектра под влиянием жидкого аммиака вызвано равновесной реакцией типа

$$\left[R\begin{matrix}NO_2\\ O\end{matrix}\right]' + NH_2' \rightleftarrows \left[NH_2\cdot R\begin{matrix}NO_2\\ O\end{matrix}\right]'',$$

то, естественно, что добавление аммонийной соли приводит к уменьшению концентрации ионов NH'_2 и смещает равновесие в сторону уменьшения концентрации комплекса.

Электропроводность растворов нитронафтолятов в жидком аммиаке

Измерения электропроводности растворов в жидком аммиаке выполнены ранее описанным методом [3]. Результаты измерений эквивалентной электропроводности растворов разных разведений (V) при 25 и —78° и значения температурного коэффициента электропроводности $\left(\frac{\Delta\lambda}{\Delta t}\right)$ представлены на рис. 9 и в табл. 5—7.

Таблица 5

Эквивалентная электропроводность растворов нитронафтолятов при 25°C

lgV	4-Нитро-1-нафтолят	2-Нитро-1-нафтолят	1-Нитро-2-нафтолят	1-Нитро-5-нафтолят	8-Нитро-2-нафтолят
1,7	237	91	49	67	41
2,0	261	111	87	79	53
2,5	307	159	130	116	82
3,0	352	227	189	171	129
3,5	388	304	266	244	194
4,0	413	369	343	319	277

Так же как и в случае нитрофенолятов, электропроводность разных эмеров нитронафтолята далеко неодинакова: так, при 25° и $V = 50$ и вивалентная электропроводность раствора 4-нитро-1-нафтолята в пять

Таблица 6

Эквивалентная электропроводность растворов нитронафтолятов при —78°C

lgV	4-Нитро-1-нафтолят	2-Нитро-1-нафтолят	1-Нитро-2-нафтолят	1-Нитро-5-нафтолят	8-Нитро-2-нафтолят
1,7	64	30	20	23	18
2,0	69	37	27	29	23
2,5	77	52	39	42	36
3,0	85	67	56	59	52
3,5	91	79	74	74	70
4,0	96	88	91	86	86

аз выше электропроводности раствора 8-нитро-2-нафтолята. По электропроводности растворы изомеров могут быть расположены в виде следующего ряда: $(4\text{-}NO_2, 1\text{-}O') > (2\text{-}NO_2, 1\text{-}O') > (1\text{-}NO_2, 2\text{-}O') > (1\text{-}NO_2, 5\text{-}O') > (8\text{-}NO_2, 2\text{-}O')$. Положения в ряду 1-нитро-2-нафтолята зависит от концент-

Таблица 7

Температурный коэффициент электропроводности растворов нитронафтолятов

lgV	1-Нитро-4-нафтолят	2-Нитро-1-нафтолят	1-Нитро-2-нафтолят	1-Нитро-5-нафтолят	8-Нитро-2-нафтолят
1,7	1,68	0,59	0,48	0,43	0,22
2,0	1,86	0,72	0,58	0,49	0,29
2,5	2,23	1,04	0,88	0,72	0,45
3,0	2,59	1,55	1,29	1,09	0,75
3,5	2,88	2,18	1,89	1,65	1,20
4,0	3,08	2,73	2,45	2,26	1,85

рации раствора. В предыдущей работе [3] мы уже сталкивались с подобными явлениями и останавливались на их возможном объяснении.

В конце ряда находятся изомеры, у которых окси- и нитро-группа на дятся в разных кольцах, и спектры поглощения аммиачных растворов торых по сравнению с водными изменяются в видимой области наибо сильно. Мы объясняли это тем, что смещение электронного облака оксигруппы к нитрогруппе, находящихся в разных кольцах, затруднен, как указывалось, это обстоятельство благоприятствует образованию ко

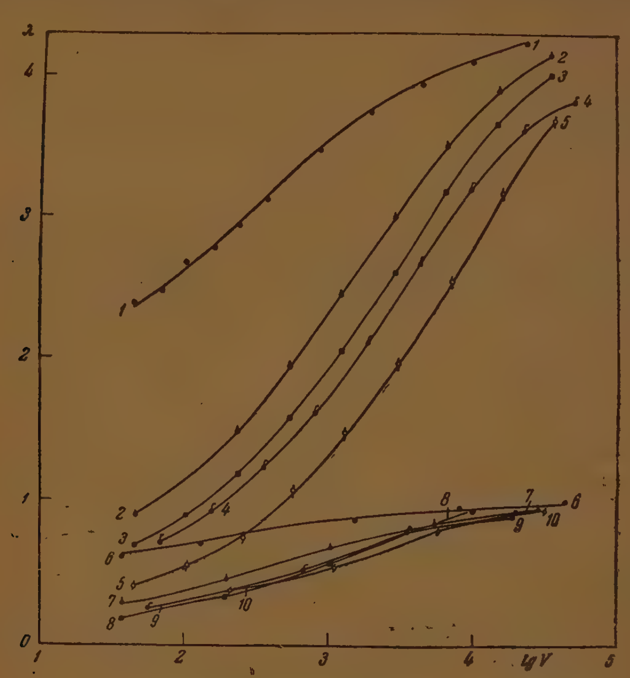


Рис. 9. Эквивалентная электропроводность растворов нитронафтолов в жидком аммиаке при 25 и —78°С. *1* — 4-нитро-1-нафтолят (25°); *2* — 2-нитро-1-нафтолят (25°); *3* — 1-нитро-2-нафтолят (25°); *4* — 1-нитро-5-нафтолят (25°); *5* — 8-нитро-2-нафтолят (25°); *6* — 4-нитро-1-нафтолят (—78°); *7* — 2-нитро-1-нафтолят (— 78°); *8* — 2-нитро-5-нафтолят (—78°); *9* — 1-нитро-2-нафтолят (—78°); *10* — 8-нитро-2-нафтолят (—78°)

плекса. Возникновение же комплекса приводит к увеличению размер иона, что должно понизить электропроводность. Кроме того, от условий смещения электронного облака зависит заряд кислорода ионизирован ной оксигруппы; чем более отрицателен кислород ионизированной окси группы, тем легче должны возникать ионные пары и тем ниже буде электропроводность раствора.

Обращает на себя внимание тот факт, что электропроводность раствор 1-нитро-2-нафтолята мало отличается от электропроводности раствор 5-нитро-1-нафтолята. Но уже в прошлой статье [3] отмечалось, что нельз пренебрегать возможной ионизацией комплекса и вызванным этим повыше нием электропроводности раствора изомера, дающего комплекс.

Заканчивая изложение, заметим, что данные, приведенные в этой ра боте, в общем согласуются с предложенным ранее схематическим и качест венным объяснением явлений, наблюдающихся в аммиачных раствора нитрофенолятов. Однако раньше мы обращали внимание преимущественн на изменения, происходящие в длинноволновой части спектра. Сейча показано, что и в коротковолновой области происходят сильные измене

причем эти изменения наблюдаются и в спектрах изомеров, для кото- образование комплекса менее вероятно.

ВЫВОДЫ

.. Измерены спектры поглощения растворов 4-нитро-1-нафтолята, тро-2-нафтолята, 2-нитро-1-нафтолята, 8-нитро-2-нафтолята и разбав- юй водной щелочи и в жидком аммиаке.

2. Измерена электропроводность растворов названных изомеров и итро-1-нафтолята в жидком аммиаке при 25 и —78° С.

3. На примере метанитрофенолята и 2,4-динитрофенолята доказана атимость изменений спектров нитрофенолятов в жидком аммиаке.

4. Измерен спектр поглощения растворов метанитрофенолята в жидком иаке с добавлением хлористого аммония. Результаты измерений согла- ются с объяснением, по которому причиной изменений спектра в длинно- новой области является образование комплекса кислотно-основного а.

5. Отмечено сходство между спектрами фенолята и анилина и их нитро- изводных и между спектрами нафтолятов и нафтиламинов и их нитро- изводных.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
3. IV. 1950

ЛИТЕРАТУРА

А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич, Журн. физ. хим., 16, 73, 1942.
А. И. Шатенштейн, А. Е. Израилевич, Журн. физ. хим., 13, 1791, 1939.
Н. М. Дыхно, А. И. Шатенштейн, Журн. физ. хим., 22, 461, 1948.
Я. М. Варшавский, А. И. Шатенштейн, Журн. физ. хим., 22, 475, 1948.
А. И. Шатенштейн, Я. М. Варшавский, Журн. физ. хим., 22, 529, 1948.
Н. М. Дыхно, А. И. Шатенштейн, Журн. физ. хим., 20, 175, 1946.
. G. Kortüm, Zs. phys. Chem., B. 42, 39, 1939.
. H. H. Hodgson, D. E. Hathway, Trans. Farad. Soc., 41, 115, 1945; 43, 643, 1947.
. G. Ewig, E. Steck, Journ. Amer. Chem. Soc., 68, 2181, 1946.
. R. A. Morton, A. McGookin, Journ. Chem. Soc., 901, 1934.
. J. Kolthoff, Säure-BasenIndikatoren, 1932.
. A. Brison, Trans. Farad. Soc., 45, 257, 1949.
. H. v. Halban, Helv. Chim. Acta, 20, 746, 1937; 24, 38, 1941; 26, 771 1943; 31, 1963, 1948.

ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ С ЦЕПНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Э. В. Фрисман и В. Н. Цветков

Согласно современной теории, динамооптическая постоянная M, х рактеризующая двойное лучепреломление в потоке жидкости, состоящ из молекул с осью оптической симметрии, может быть выражена соот шением:

$$M = \frac{\Delta n}{g\eta} = \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{30\,n} \cdot \frac{b_1 - {}^1/_2\,(b_2+b_3)}{b_1+b_2+b_3} \cdot \frac{P^2-1}{P^2+1} \cdot \frac{1}{\eta D}.$$

Здесь Δn — величина двойного лучепреломления, наблюдаемого при гр диенте скорости потока g и вязкости η; n — показатель преломления жи кости; b_1, b_2, b_3 — главные поляризуемости молекулы; P — отношение геометрических осей; D — постоянная вращательной диффузии молекул Если представлять гидродинамическую модель молекулы в виде элли соида вращения, то

$$D = \frac{kT}{\eta\omega f},$$

где ω — объем молекулы, f — коэффициент ее формы, зависящий толь от P.

Измерение эффекта в ряде нормальных спиртов [1] показало, что экс риментальные значения M значительно меньше величин, которые пол чаются из формул (1) и (2). Кроме того, ход зависимости M от длины мол кулярной цепи соответствует уравнению (1) лишь в области малых мол кулярных весов, тогда как с ростом длины молекулы обнаруживает зн чительное отклонение. Эти отклонения экспериментальных результат от предсказываемых теорией не являются неожиданными, так как после няя исходит из чисто гидродинамических соображений без учета структу ных особенностей жидкости. В связи с этим в настоящей работе произв дилось сравнительное изучение динамооптического эффекта в жидки системах, построенных из молекул, сходных своей геометрической конфиг рацией, но различающихся характером межмолекулярного взаим действия.

Аппаратура

Помимо гомологического ряда нормальных спиртов были изучены ра творы тех же спиртов в циклогексаноле, а также ряд жирных кисло Таким образом, в случае растворов мы имели систему с ослабленным меж молекулярным взаимодействием, тогда как в кислотах это взаимодействи усилено ассоциацией и водородной связью.

Измерения велись в хромированном цилиндрическом приборе с рубаш кой водяного охлаждения и нагревания. При измерениях с чистыми спир тами и кислотами применялся зазор между ротором и статором 0,1 мм Для исследования растворов спиртов был использован зазор 0,3 мм. В по следнем случае измерения двойного лучепреломления производилис с применением полутеневого метода. Компенсатором служила слюдяна пластинка 0,04 λ.

Полученные результаты

Зависимость $\Delta n = f(g)$, полученная для кислот и спиртов, представ-а на рис. 1. Во всех случаях она оказывается прямолинейной. Такой же

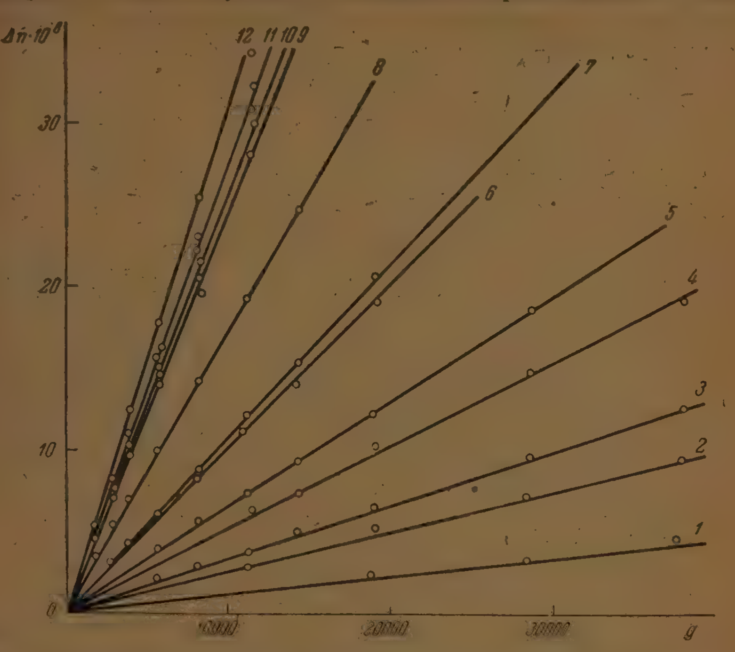


Рис. 1. Зависимость величины двойного лучепреломления от градиента скорости для ряда жирных кислот и спиртов

1 — $C_6H_{13}OH$; *3* — $C_7H_{15}OH$; *5* — $C_8H_{17}OH$; *7* — $C_9H_{19}OH$; *8* — $C_{10}H_{21}OH$; *11* — $C_{11}H_{29}OH$ и $C_{16}H_{33}OH$; *9* — $C_{18}H_{37}OH$ и $C_{26}H_{53}OH$; *2* — H_7C_4OOH; *4* — $H_{11}C_6OOH$; *6* — $H_{13}C_7OOH$; *10* — $H_{17}C_9OOH$; *11* — $H_{27}C_{14}OOH$ и $H_{35}C_{18}OOH$; *12* — $H_{31}C_{16}OOH$

д имеет эта зависимость и для растворов нормальных спиртов в цикло-ксаноле (рис. 2). Величины $\frac{\Delta n}{g}$, а также динамооптические постоянные M, ычисленные из наклона прямых рис. 1, приведены в табл. 1. В последнем олбце таблицы приведены значения величины MT, которая, согласно равнениям (1) и (2), зависит только от геометрических размеров и главных оляризуемостей молекулы. Здесь же приведены те же данные для нормаль-ых спиртов.

При вычислении динамооптической постоянной M растворенного веще-ва мы исходили из предположения об аддитивности эффектов двойного учепреломления растворителя и растворенного спирта, что приводит зависимости:

$$M = \left(\frac{\Delta n}{g}\right)\frac{1}{\eta}\frac{1}{c_v} - \left(\frac{\Delta n}{g}\right)_0\frac{1}{\eta_0}\frac{c_v^0}{c_v}. \qquad (3)$$

десь $\frac{\Delta n}{g}$ — отношение двойного лучепреломления раствора к соответствую-ему значению градиента скорости g, η — вязкость раствора, c_v — объем-ая концентрация растворенного спирта, c_v^0 — объемная концентрация астворителя (циклогексанол) в растворе; $\left(\frac{\Delta n}{g}\right)_0$ — отношение двойного луче-

преломления к соответствующему градиенту скорости g, найденно[е в] чистом растворителе, η_0— вязкость чистого растворителя.

В наших опытах для всех растворов: $c_v = 11{,}3\%$; $c_v^{\circ} = 88{,}7\%$. Из[ме]рение эффекта в чистом циклогексаноле дало возможность определить [ве]личину $\left(\frac{\Delta n}{g}\right)_0 \frac{1}{\eta_0} \frac{c_v^0}{c_v} = 61{,}3 \cdot 10^{-12}$ для всех растворов.

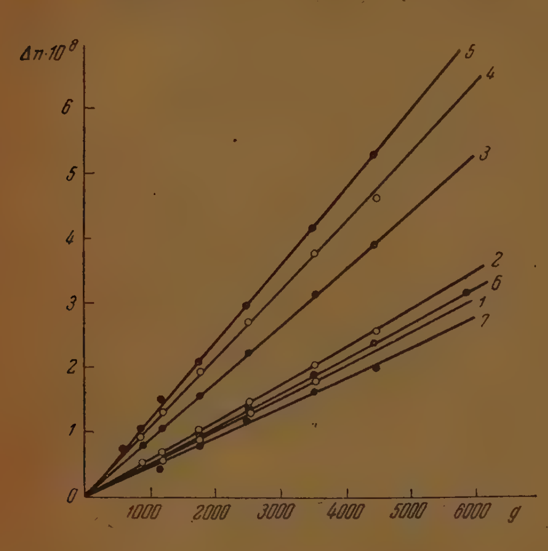


Рис.2. Зависимость вели[чи]ны двойного лучепрело[мле]ния от градиента скоро[сти] для растворов нормальн[ых] спиртов в циклогексано[ле]

1 — $C_9H_{19}OH$; 2 — $C_{10}H_{21}O$[H]; 3 — $C_{14}H_{29}OH$; 4 — $C_{16}H_{33}O$[H]; 5 — $C_{18}H_{37}OH$; 6 — $C_{26}H_{53}O$[H]; 7 — циклогексанол (раств[о]ритель)

Таблица 1

Динамооптические постоянные жирных кислот, нормальных спиртов и растворов нормальных спиртов

Название образца		$T°$	η пуазы	$\frac{\Delta n}{g} \cdot 10^{12}$	$\frac{\Delta n}{g\eta} \cdot 10^{14}$	$MT \cdot 10$[…]
Жирные кислоты (предельные)	H_7C_4OOH	293	0,0173	2,47	14,2	41,6
	$H_{11}C_6OOH$	293	0,0270	5,15	19,1	56,(
	$H_{13}C_7OOH$	293	0,0430	10,1	23,5	69,9
	$H_{17}C_9OOH$	293	0,0918	26,1	28,5	83,4
	$H_{27}C_{14}OOH$	331	0,0779	27,0	34,6	115
	$H_{31}C_{16}OOH$	340	0,0864	30,6	35,0	119
	$H_{35}C_{18}OOH$	343	0,0848	27,4	32,3	111
Нормальные спирты	$C_6H_{13}OH$	293	0,0426	1,20	2,82	8,2
	$C_7H_{15}OH$	293	0,0664	3,35	5,04	14,7
	$C_8H_{17}OH$	293	0,0900	6,50	7,22	21,2
	$C_9H_{19}OH$	293	0,1115	10,7	9,60	28,1
	$C_{10}H_{21}OH$	293	0,1390	17,4	12,5	36,6
	$C_{14}H_{29}OH$	312	0,1300	27,5	21,1	65,7
	$C_{16}H_{33}OH$	324	0,1145	28,0	24,5	79,5
	$C_{18}H_{37}OH$	338	0,0968	25,2	26,0	88,0
	$C_{26}H_{53}OH$	365	0,0792	24,8	31,3	114
Растворы спиртов в циклогексаноле	$C_9H_{19}OH$	293	0,3990	5,10	1,28	15,2
	$C_{10}H_{21}OH$	293	0,4065	5,68	1,40	18,2
	$C_{14}H_{29}OH$	293	0,4510	8,75	1,94	32,3
	$C_{16}H_{33}OH$	293	0,4750	10,5	2,21	39,3
	$C_{18}H_{37}OH$	293	0,4870	11,7	2,42	44,8
	$C_{26}H_{53}OH$	318	0,1372	5,31	3,87	85,0
Циклогексанол (растворитель)		293	0,565	4,42	0,783	2,2[…]

Вычисленные по уравнению (3) динамооптические постоянные M спир- в растворе, умноженные на соответствующие температуры, приведены олбце 6 табл. 1. Величины MT для кислот, спиртов и спиртов в растворе цставлены графически на рис. 3 в зависимости от Z — числа углерод- атомов в молекуле (кривые I, II, III). Здесь же представлена теорети- ская кривая, вычисленная по уравнениям (1) и (2) (о значениях главных яризуемостей молекул и коэффициентов формы см. работы [1] и [2]). масштаб по оси MT уменьшен в 25 раз.

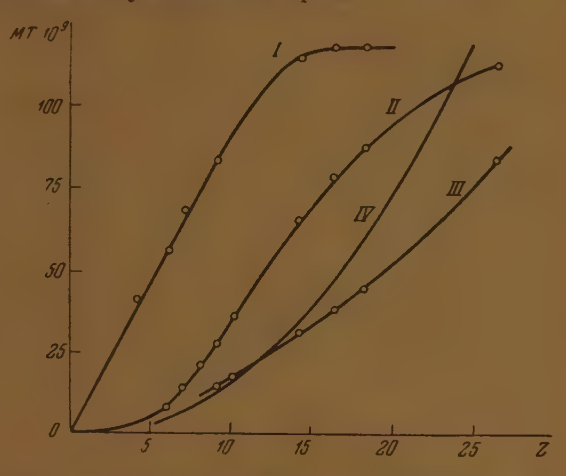


Рис. 3. Динамическое двойное лучепреломление в зависимости от числа углеродных атомов Z в молекуле. I — жирные кислоты; II — нормальные спирты; III — нормальные спирты в растворе: IV — теоретическая кривая (в масштабе, уменьшенном в 25 раз)

Обсуждение результатов

Как показывает сравнение приведенных кривых, теоретические значе- я динамооптической постоянной во много раз превышают ее величины, лученные экспериментально. Так как значения главных поляризуемо- й b_1, b_2 и b_3 молекул с плоской парафиновой углеродной цепью известны статочно хорошо [2], указанное обстоятельство означает, что коэффи- енты вращательной диффузии молекул D, определяемые из эксперимен- в по двойному лучепреломлению в потоке, оказываются значительно льше, нежели их значения, которые можно получить теоретически из , рассматривая молекулу как жесткий эллипсоид и применяя к ней за- ны макроскопической гидродинамики.

Этот факт, обнаруживаемый, повидимому, и в других опытах (элек- ическая релаксация жидкостей в полях высокой частоты, акустическое ойное лучепреломление), можно было бы рассматривать как показатель го, что величина «микровязкости» η, входящая в формулу (2), меньше акроскопического значения вязкости жидкости. Впрочем, такому рассмот- нию не следует придавать слишком большого количественного значе- ия, поскольку и объем ω и коэффициент формы f для частиц молекуляр- ых размеров имеют довольно условное значение.

Сравнение кривых I, II, III позволяет сделать следующее замечание. исследованной области значений Z кривая MT для кислот расположена ыше, нежели для спиртов, а последняя выше, нежели для растворов. удлинением молекулярной цепи кривые обнаруживают перегиб и тен- нцию к «насыщению», наступающему для ряда кислот ранее, нежели для

спиртов. Таким образом, увеличение межмолекулярного взаимодейст
приводит к возрастанию динамооптического эффекта для коротких цеп
молекул. С ростом цепи это влияние становится менее заметным.

Этот факт существенно отличает явление анизотропии жидкости в
токе от двойного лучепреломления в электрическом поле, которое,
правило, уменьшается с возрастанием межмолекулярного взаимодейст
(постоянная Керра, отнесенная к одной молекуле в жидкой фазе, обы
меньше, нежели в газообразной [3]. Причиной этого различия являет
повидимому, то, что при динамическом двойном лучепреломлении р
идет не о силах, вращающих молекулу из положения равновесия, оп
деляемого взаимодействием ее с близлежащими соседями (ближний по
док), как в случае ориентации в электрическом поле. Напротив, име
движение окружающей молекулу среды вызывает и определяет ее кине
тическую ориентацию в потоке. Поэтому увеличение межмолекулярн
взаимодействия, которое у достаточно малых и жестких молекул мо
приводить к образованию молекулярных агрегатов и, следователь
кажущемуся увеличению объема молекулы, должно способствовать воз
станию динамооптического эффекта. То обстоятельство, что с удлинени
молекулярной цепи кривые обнаруживают тенденцию к «насыщени
означает, что парафиновые цепи, содержащие около двадцати углеродн
атомов, в ламинарном потоке нельзя рассматривать, как вполне прямол
нейные и жесткие образования. При таких длинах молекулярных цеп
начинает сказываться их изгибаемость. В менее концентрированном с

Таблица 2

Времена релаксации анизотропии τ нормальных спиртов и кислот

Название образца		n	λ	$\beta \cdot 10^{11}$	$\tau \cdot 10^{11}$
Жирные кислоты (предельные)	H_7C_4OOH	1,397	0,30	8,12	9,11
	$H_{11}C_6OOH$	1,414	0,30	7,79	24,6
	$H_{13}C_7OOH$	1,423	0,30	7,60	57,4
	$H_{17}C_9OOH$	1,433	0,30	7,16	180
	$H_{27}C_{14}OOH$	1,431	0,30	8,00	201
	$H_{31}C_{16}OOH$	1,430	0,30	7,90	236
	$H_{35}C_{18}OOH$	1,430	0,30	7,84	200
Нормальные спирты	$C_6H_{13}OH$	1,418	0,17	8,28	1,69
	$C_7H_{15}OH$	1,422	0,19	8,17	7,28
	$C_8H_{17}OH$	1,428	0,21	7,97	17,7
	$C_9H_{19}OH$	1,432	0,23	7,88	33,8
	$C_{10}H_{21}OH$	1,434	0,24	7,85	66,8
	$C_{14}H_{29}OH$	1,439	0,28	7,88	138
	$C_{16}H_{33}OH$	1,438	0,29	8,52	145
	$C_{18}H_{37}OH$	1,436	0,30	8,74	130
	$C_{26}H_{53}OH$	1,436	0,35	8,79	119

стоянии (раствор) эта изгибаемость менее заметна (кривая *3* рис. 1, см
также цитированную работу [2]).

Характерно, что значения динамооптических постоянных, полученны
для наиболее высокомолекулярных кислот и спиртов, по порядку величин
близки к значениям *M*, найденным для других цепных молекул той ж
длины — триглицеридов различных растительных масел [4]. С друго
стороны, динамооптические постоянные, найденные для ряда линейны
высокомолекулярных полимеров [5], [6] (с длинами цепей в 100—1000 ра
большими, нежели изучаемые в настоящей работе), на 2—3 порядка выш
значений, соответствующих «насыщению», кривых рис. 1 и возрастаю
приблизительно пропорционально молекулярному весу полимера.

:е это позволяет думать, что отрезок углеводородной цепи, содержа- 10—20 углеродных звеньев, в явлении динамического двойного луче- эмления следует рассматривать как среднюю «кинетическую еди- », в некоторой мере эквивалентную статистическим элементам, на рые может быть разбита статистически свернутая молекулярная цепь. Данные, приведенные в табл. 1, могут служить для вычисления времени ксации анизотропии в исследуемых жидкостях τ.

ак показал М. А. Леонтович [8], между динамооптической постоян- кидкости M, степенью деполяризации рассеянного ею света Δ, сжимае- ью жидкости β и временем релаксации τ существует зависимость:

$$M = \frac{\Delta n}{g\eta} = \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{12\,n}\sqrt{\frac{\tau\beta}{\eta}}\sqrt{\frac{12\,\Delta}{6-7\Delta}}. \qquad (4)$$

шение (4) имеет феноменологический характер и не зависит от приме- ой молекулярной модели. Для вычисления τ по уравнению (4) были льзованы значения сжимаемостей β*, найденные В. Н. Цветковым и . Марининым [9] из ультраакустических измерений и величины Δ из их измерений.

Вычисленные таким образом значения τ приведены в табл. 2. Из рас- рения их видно, что время релаксации анизотропии быстро возра- г с удлинением молекулярной цепи и для наиболеее длинных цепей орядку величины хорошо согласуется со значениями τ, полученными триглицеридов по измерениям акустического двойного лучепреломле- [10].

Выводы

В работе производятся измерения двойного лучепреломления в потоке а жидкостей: жирных кислот, нормальных спиртов и их растворов. льтаты измерений приводят к заключению, что отрезок линейной угле- родной цепи, содержащий 10—20 углеродных атомов, в явлении дина- ского двойного лучепреломления ведет себя, как «кинетическая еди- а». Опыты показывают, что увеличение межмолекулярного взаимодей- ия линейных молекул приводит к увеличению динамооптического екта. Полученные данные позволяют вычислить время релаксации оп- ской анизотропии исследованных жидкостей.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова
Физический институт

Поступила
19. IV. 1950

ЛИТЕРАТУРА

В. Н. Цветков и Э. В. Фрисман, ДАН, 67, 49, 1949.
В. Н. Цветков и В. А. Маринин, ДАН, 62, 67, 1948.
В. Н. Цветков и В. А. Маринин, ЖЭТФ, 18, 641, 1948.
В. Н. Цветков, А. А. Миндлина и Г. И. Макаров, ЖЭТФ, 16, 891, 1946.
В. Н. Цветков и А. И. Петрова, Журн. техн. физ., 14, 289, 1944; Журн. физ. хим., 23, 368, 1949.
В. Н. Цветков и Э. В. Фрисман, ЖЭТФ, 15, 276, 1945; Журн. физ., хим., 21, 261, 1947.
В. Н. Цветков, Вестн. Ленингр. ун-та, 1, 53, 1947.
М. А. Леонтович, Journ. of Phys., 4, 499, 1941.
В. Н. Цветков и В. А. Маринин, ДАН, 68. 49, 1949.
В. Н. Цветков и В. Е. Эскин, ДАН, 67, 263, 1949.

* Изотермическая сжимаемость β принималась на 20% больше найденной адиа- ической.

ПОДВИЖНОСТЬ АТОМОВ ВОДОРОДА В СОЛЯХ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ*

Г. П. Миклухин

В органической химии известен ряд реакций, в которых соли той иной кислоты, образованные различными металлами, реагируют различ Например, галоидные алкилы образуют с азотистокислым калием прен щественно эфиры, а с азотистокислым серебром — нитропарафины.

В этой работе были исследованы обменные реакции между различн солями уксусной кислоты и тяжелой водой с целью выяснения влия замены одного металла другим на изменение способности к изотопн обмену атомов водорода метильной группы кислотного остатка.

В литературе по этому поводу имеются указания [1] о том, что по период обмена между уксусной кислотой, а также уксуснокислым кал и тяжелой водой составляет больше чем 100 час. при 160°. Так же м ленно обменивается и уксуснокислый натрий [2]. Уксуснокислое сере [3] быстрее обменивает свои атомы водорода.

Опыты

Для сравнения реакционности атомов водорода различных солей укс ной кислоты при реакциях водородного обмена применялась следую методика. Навески сухих солей (высушенных в вакууме при 130—15 и тяжелой воды запаивались в стеклянные ампулы и нагревались в печ снабженных терморегуляторами и реле для поддержания в них постоян температуры. После нагревания ампула вскрывалась и ее содержи быстро переносилось в круглодонную колбу. Колба присоединялась к вушкам, охлаждаемым жидким воздухом, и вода из пробы отгонялас вакууме (7—10 мм) при температуре 130—150°. Полученные образ воды после обмена очищались обычным способом и анализировались содержание в них дейтерия ($\Delta d_{обм}$ в единицах γ для плотности). Зная держание дейтерия в исходной тяжелой воде ($\Delta d_{нач}$), применяемой для о тов обмена, по стехиометрическому уравнению обменной реакции, ле определить число атомов водорода соли X, обменивающихся на дейтер

Обозначив через $M_в$ и $M_с$ молекулярные веса воды и соли и через и $S_с$ веса их (в граммах), употребленные в опытах, найдем

$$\frac{S_в}{M_в} 2\Delta d_{нач} = \frac{S_в}{M_в} 2\Delta d_{обм} + \frac{S_с}{M_с} X \Delta d_{обм},$$

где 2 — число атомов водорода в воде. Из уравнения (1) следует

$$X = \frac{\frac{S_в}{M_в} 2 (\Delta d_{нач} - \Delta d_{обм})}{\frac{S_с}{M_с} \Delta d_{обм}}. \quad ($$

* Доложено на Украинской конференции по органической химии 13 октяб 1949 года.

Таблица 1

[О]бменные реакции между тяжелой водой и уксуснокислыми солями натрия, кальция, бария, кабальта, кадмия, ртути и свинца*

[Ме]талл [с]оли	Соотношение количеств соль/вода в г/г	Избыточная плотность воды в γ		Время, часы	Температура, °C	Количество обменявшихся атомов водорода
		до обмена	после обмена			
	7,0134/2,9151	2670	2405	24	150±3	0,4
	7,7048/3,0767	2000	1750	47,5	150±3	0,6
	7,2510/2,9514	2670	2250	69,5	150±3	0,7
	7,5210/3,0476	2000	1500	140	150±3	1,2
	7,4007/3,0008	2000	1290	199	150±3	2,0
	7,7288/3,0882	2500	1460	290	150±3	2,6
	10,5730/3,0113	2000	1665	72,5	150±3	1,05
	10,5666/3,5340	970	830	120	147±3	1,0
	27,1785/3,4347	1560	1480	48	150±3	0,2
	8,4627/3,6515	2500	2330	70	152±3	0,9
	27,7263/6,0367	2000	1770	96	150±3	0,8
	10,3735/3,2080	2500	2130	240	152±3	1,5
	7,2713/2,9990	970	850	27,5	154±3	1,1
	7,9163/3,0277	2000	1720	40,5	150±3	1,2
	7,5954/3,0179	2000	1620	70	150±3	1,8
	7,9084/3,0353	2000	1380	140,5	150±3	3,4
	8,1459/2,9640	2500	2345	6	150±3	0,6
	7,0135/2,8956	2500	2170	17,5	150±3	1,6
	8,0415/2,3212	970	755	24	150±3	1,8
	7,7026/3,0204	2000	1760	28,5	150±3	1,4(?)
	7,6175/2,8730	2500	1985	33,5	150±3	2,5
	8,6218/3,0768	970	740	46,5	150±3	2,8
	8,1760/3,4810	2000	1490	71,5	150±3	3,6
	7,9120/3,0648	2000	1430	72	152±3	3,9
	9,0459/3,0781	970	625	152	150±3	4,9
	10,2317/3,5365	2500	1560	210	150±3	5,9
	6,8204/2,7808	2500	2220	8	150±3	1,8
	6,7291/2,8083	970	870	11	150±3	1,7
	8,5002/2,9698	970	805	18	150±3	2,5
	7,7105/2,9744	2500	2030	24	150±3	3,2
	6,3847/2,4617	2500	2050	46	150±3	3,2(?)
	4,5194/2,6170	2500	2040	70	150±3	4,6
	30,4890/2,9456	1560	1070	45	120±2	1,6
	29,5235/3,0513	2000	1140	80	120±2	2,9
	28,4983/3,0370	1560	820	135	120±2	3,5
	34,7905/3,5159	1560	705	242	120±2	4,5
	28,7362/3,0067	1560	890	7,5	150±2	2,9
	28,6094/2,9787	1560	680	20,5	150±2	4,8
	31,4312/3,0236	2000	890	21,5	150±2	4,5
	23,9070/2,5454	2000	810	39,5	150±2	5,7
	22,5880/2,1430	1020	880	44,5	150±2	5,4
	29,6596/3,0945	2000	800	45	150±2	5,7
	29,4431/3,0360	2000	800	213	150±2	5,6
	26,1010/3,0488	7000	3150	21,0	150±2	5,6***

* Различные экспериментальные погрешности приводят к возможным ошибкам [пр]и определении значений X, составляющим максимально ±0,2 атома при абсолют[н]ом обмене в 2—3 атома водорода. При меньшем размере обмена эти ошибки не[ск]олько снижаются.

** При длительном нагревании уксуснокислая ртуть заметно разлагается, и соот[в]етствующие данные мало достоверны.

*** Прибавлено 1,0290 г CH_3COONa.

По этой формуле (2) и рассчитаны все данные о числах обменивающи атомов водорода в солях, приведенные в табл. 1. Зависимость чи обменивающихся атомов водор от времени контакта с тяжел водой графически представлена рис. 1. Данные о полупериод обмена найдены из кривых, из раженных на рисунке.

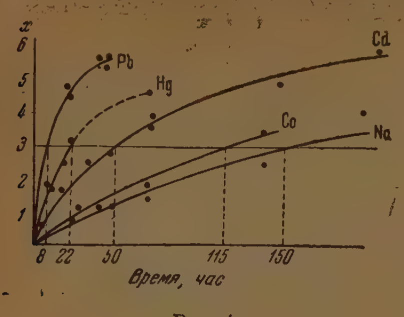


Рис. 1

Обсуждение результатов

Из приведенных данных вид что атомы водорода метильн групп различных уксуснокисл солей обладают резко отлича щейся способностью к водоро ному обмену. Найденные экспериментально (рис. 1) полупериоды обме исследованных солей при 150° приведены (в табл. 2.

Изученные менее подробно уксуснокислые соли кальция и бария обмениваются во всяком случае не быстрее уксуснокислого натрия.

Во всех опытах количество молей воды превышало количество молей соли в 2—3 раза. При таком соотношении смéси уксуснокислых свинца и натрия с водой представляли собой гомогенные растворы (в условиях опытов обмена). Во всех остальных случаях обмен происходил в гетерогенных двухфазных системах (раствор — твердая соль). Это различие физического состояния не объясняет различия в скоростях обмена, так как, во-первы специально поставленные опыты, в которых применялись кол чества воды, достаточные для растворения солей, показали, что скорос обмена при этом заметно не изменяется, и, во-вторых, атомы водорода м тильных групп уксуснокислых свинца и натрия обладают совершенно ра личной подвижностью, несмотря на то что обе соли обменивались в ра творенном состоянии. Различная способность солей к водордному обмен не может быть приписана также и гидролизу некоторых из них, так ка свободная уксусная кислота, как было указано выше, обменивается с тяже лой водой очень медленно даже в присутствии основных катализаторов [1

Таблица 2

Полупериоды обмена солей укс ной кислоты с тяжелой водой

Название соли	Полупериоды об мена, час.
Уксуснокислый свинец	8
Уксуснокислая ртуть	22
Уксуснокислый кадмий	50
» кобальт	115
» натрий	150

При объяснении различной подвижности атомов водорода солей необ ходимо учитывать, что уксуснокислый калий в разбавленном раствор обменивает свои атомы водорода очень медленно [1]. Отсюда следует, чт обменная реакция ацетатных ионов требует высокой энергии активаци и найденный в этой работе быстрый обмен в ряде солей происходит, оче видно, не в ионах, а в небольшом остатке недиссоциированных молеку соли, присутствующих в растворе. Если же исследованные здесь соли на цело распадаются в растворе на обычные ионы, то влияние катиона н реакционную способность метильных водородов должно быть приписан различной деформации аниона катионам. При этом механизм этого дефор мирующего влияния можно, вероятно, уподобить механизму влияния ме талла на остальную часть недиссоциированной молекулы соли.

Известно, что уксусноэтиловый эфир обменивает водороды метильно группы значительно быстрее, чем уксусная кислота или уксуснокислы натрий [4]. Этильный радикал не способен оказывать непосредственно

не на водороды CH_3-группы. Можно предположить, однако, что раз- в способности к обмену между уксусной кислотой и ее эфиром объяс- і различной степенью ковалентности связей O—H и O—C_2H_5. Оче- . что если связь O—R (R = H, C_2H_5, металл и т. д.) имеет ионный тер, то поляризация связи C = O, имеющейся в эфире, в направле- ревращения в связь C^+—O^- не может оказывать активизирующего ия на атомы водорода CH_3-группы, как это имеет место, например, оне, так как на кислород этой связи будет оттягиваться преимуще- ю свободный отрицательный заряд от кислорода ионной O—R связи днако если связь O—R ковалентна, то на кислород поляризованной связи будут оттягиваться электроны от других связей в молекуле, ности и от связей C—H метильной группы (II):

$$H_3C—C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O^- Na^+\end{matrix} \qquad H—CH_2—C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O—C_2H_5\end{matrix}$$

(I) (II)

зи с этим на атомах водорода метильной группы появляется некото- юложительный заряд и они становятся более подвижными. В иной претации сказанное равнозначно известному факту связи катиона нокислого натрия с карбоксильной группой COO аниона кислоты эм (III) (а не только с данным атомом кислорода), откуда следует, что юй двойной связи C=O в этой соли нет, тогда как в уксусноэтиловом

$$\left[H_3C—C\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\right]^- Na^+$$

(III)

такая связь имеется, и ее поляризация проявляется в увеличении жности H—C связи.

сходя из этих соображений, различное влияние металлов на реак- ную способность атомов водорода CH_3-групп можно приписать тому, вязи кислород—металл обладают различной степенью ковалентности. адно, что металл должен тем сильнее активировать атомы водорода, олее ковалентна его связь с кислородом в молекуле соли.

тепень ковалентности той или иной связи может быть оценена на осно- и данных об электроотрицательностях (X) атомов, составляющих эту . Имеющиеся данные [5] об электроотрицательностях интересующих лементов и вычисленных из разностей электроотрицательностей кис- д — элемент (X_O—X_E) степенях ковалентности связей приведены бл. 3.

равнение данных, приведенных в этой таблице, с результатами иссле- ний способности производных уксусной кислоты к обмену приводит чественному подтверждению высказанного выше предположения. твительно, соединения, содержащие связи O—E, характеризующиеся ачительной долей ковалентности (20%), обмениваются трудно (соли Ca, Ba). С увеличением степени ковалентности до 40—50% способ- ь к обмену резко возрастает (соли Cd, Co, Hg, Pb). Дальнейший рост ени ковалентности связи O—E ведет к еще большему увеличению спо- ости к обмену (уксусноэтиловый эфир, связь O—C).

Некоторая несогласованность между порядком увеличения степени лентности и ростом способности к обмену внутри каждой группы (на- ер, связь O—Cd менее ковалентна, чем связь O—Co, однако соль

кобальта обменивается медленнее соли кадмия) может быть прип неточности определения степени ковалентности, а также другим факт которые сейчас учесть трудно (pH среды, различные степени и виды социации и др.).

Таблица 3

Степени ковалентности связей

Элемент	x	$x_O - x_E$	Степень ковалентности в %
O	3,5	—	—
Na	0,9	2,6	18
Ca	0,9	2,6	18
Ba	1,0	2,5	20
Cd	1,5	2,0	37
Co	1,7	1,8	45
Pb	1,8	1,7	51
Hg	1,9	1,6	53
C	2,5	1,0	78
H	2,1	1,4	61

Уксусная кислота обменивает атомы водорода в CH_3-группе медл что, казалось бы, противоречит высказанному выше предположению как связь O—H должна быть, на основании данных об электроотрица ностях, в значительной мере ковалентной. Однако за счет образов водородных связей ионный характер этой связи должен быть сильно личенным. Поэтому данные об электроотрицательностях кислоро водорода, повидимому, недостаточны для оценки действительной сте ковалентности связи O—H.

Таким образом, предполагается, что увеличение способности к об производных уксусной кислоты, содержащих углеводородный рад или тяжелый металл вместо гидроксильного водорода, объясняется у чением полярности C—H связей этих соединений. Положительный з на водороде связей C—H увеличивается, углерод приобретает отрица ный заряд и атака дейтеронов из раствора на него облегчается [6]. видно, что обменные реакции этого типа должны ускоряться основа ми, способствующими отщеплению протонов. Этот дополнительный фа т. е. реакция среды (в результате гидролиза соли), в работе изучен не и требуются дальнейшие исследования для расшифровки его влия Основного вывода эти исследования изменить не могут, так как наи основной реакцией обладают растворы солей, обменивающихся медл (Na, Ca, Ba). Однако возможно, что уксусная кислота обменивается мед но также и потому, что реакция среды в этом случае кислая, тогда растворы солей имеют обычно pH выше 7.

Логично было предположить, что высокая подвижность атомов дорода в уксуснокислом свинце должна проявляться не только реакциях обмена водородом, но и при других процессах. Это предпол ние подтвердилось: уксуснокислый свинец легко конденсируется с б альдегидом в обычных условиях реакции Перкина, но без примен уксусного ангидрида. Условия этой разновидности синтеза Перкина оп ны в моей статье [7].

Я благодарен действительному члену АН УССР А. И. Бродск за постоянный интерес к этому исследованию и ряд ценных указа В работе мне помогали Л. Л. Червяцова и А. Ф. Рекашева, которым в жаю мою благодарность.

Выводы

Изучены водородные обменные реакции между тяжелой водой и солей уксусной кислоты.

Найдено, что металл, входящий в состав соли, оказывает значительиянпе на скорость изотопного обмена между атомами водорода метильэуппы солей и тяжелой водой.

Предположено, что одним из основных факторов, объясняющих бность солей уксусной кислоты и других ее производных к изотопобмену, есть увеличение степени ковалентности связей O—R в этих нениях.

кадемия наук УССР
гитут физической химии
Л. В. Писаржевского
Киев

Поступила
4. V. 1950

ЛИТЕРАТУРА

Bok, K. Geib, Ze. phys. Ch. A, 183, 353, 1939.
Ives, Journ. Chem. Soc., London, 81, 1938.
Herbst, D. Rittenberg, Journ. org. Chem., 8, 380. 1943.
G. Brown, K. Eberley, Journ. Am. Chem. Soc., 62, 113, 1940.
Haissinsky, Journ. Chim. phys., 46, 298, 1949.
И. Бродский, Изв. АН СССР, Сер. хим., стр. 3, 1949.
П. Миклухин, ДАН, 73, 117, 1950.

ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ РАСТВОРОВ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА

В. А. Кожеуров

Согласно диаграмме состояний системы Fe — O в ней имеется ряд дых (вюстит) и жидких растворов окислов железа. По последним данным например, [1] и [2]) минимальное содержание кислорода и в тех, и в других б ше, чем содержание кислорода в чистой закиси железа. Следовательно, стехиоме чески эти растворы могут быть представлены как смеси FeO и Fe_2O_3. Наиболее ные данные по равновесию вюстита и жидких растворов окислов железа с газ фазой были получены в последнее время Даркеном и Гарри [1, 2]. Как указы авторы, экспериментальные данные не удается удовлетворительно интерпретиров принимая существование в растворе молекул различного типа и считая справе вым идеальный закон действующих масс для реакций этих молекул между с и с компонентами газовой фазы. Точно так же не дает удовлетворительных рез татов и попытка рассматривать растворы окислов железа как регулярные раств закиси и окиси железа.

Полученное нами ранее [3] уравнение для свободной энергии ион растворов отличается от соответствующего уравнения для регуляр растворов тем, что в него входят не молярные, а ионные доли В смесях FeO + Fe_2O_3 ионные доли катионов Fe^{++} и Fe^{+++} не совпад с молярными долями окислов. Поэтому представляло интерес провер применимость к ним нашего выражения для свободной энергии ион растворов.

Твердые и жидкие растворы окислов железа как ионные растворы без «перестановочной» энтропии смешения

Если считать, что твердый или жидкий раствор окислов жел состоит из ионов Fe^{++}, Fe^{+++} и O^{--}, то свободная энергия его, расс танная на 1 моль катионов, должна быть равна

$$F = x_1F_1 + x_2F_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + x_1x_2Q_{12}.$$

Здесь Q_{12} — энергия смешения, а x_1 и x_2 — ионные доли катионов F и Fe^{+++}, т. е.

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + 2n_2}, \quad x_2 = \frac{2n_2}{n_1 + 2n_2},$$

где n_1 и n_2 — числа молей FeO и Fe_2O_3 в растворе. Далее, F_1 — своб ная энергия 1 моля чистой FeO и F_2 — свободная энергия $^1/_2$ моля Fe_2 Умножая обе части (1) на $n_1 + 2n_2$ — полное число молей катионов в да ном количестве раствора — и дифференцируя по n_1 и n_2, получим д химических потенциалов окислов следующие выражения:

$$\mu_1 = F_1 + RT \ln x_1 + x_2^2 Q_{12},$$

$$\mu_2 = 2F_2 + RT \ln x_2^2 + 2x_1^2 Q_{12}.$$

вательно, активности окислов будут равны

$$a_1 = x_1 e^{\frac{x_2^2 Q_{12}}{RT}},$$

$$a_2 = x_2^2 e^{\frac{2x_1^2 Q_{12}}{RT}}. \qquad (3)$$

модействие раствора окислов с газовой фазой можно выразить урав-
ем

$$Fe_2O_3 = 2FeO + \frac{1}{2} O_2.$$

он действующих масс для этой реакции должен иметь вид:

$$K = \frac{a_1^2 p_{O_2}^{1/2}}{a_2}. \qquad (4)$$

тавляя в (4) значения активностей из (3), получим

$$K = p_{O_2}^{1/2} \frac{x_1^2}{x_2^2} e^{\frac{2Q_{12}}{RT}\left(x_2^2 - x_1^2\right)} = K_x e^{\frac{2Q_{12}}{RT}\left(x_2^2 - x_1^2\right)}, \qquad (5)$$

K_x — «константа» равновесия идеального закона действующих масс.
исимость ее от состава твердого или жидкого раствора окислов
асно (5) выразится уравнением:

$$\lg K_x = \lg K - \frac{2Q_{12}}{4{,}575\,T}\left(x_2^2 - x_1^2\right) = \text{const} - \frac{2Q_{12}}{4{,}575\,T}\left(x_2 - x_1\right), \qquad (6)$$

как $x_2^2 - x_1^2 = (x_2 - x_1)(x_2 + x_1) = x_2 - x_1$. На рис. 1 представлены
чения $\lg K_x$ в зависимости от $x_2 - x_1$ для жидких растворов окислов
леза при 1600° С, по дан-
х Даркена и Гарри [2].
ебуемая уравнением (6)
нейная зависимость совер-
нно не выполняется. Сле-
ательно, и наше уравне-
е (1) к растворам окислов
леза неприменимо. Однако
та точка зрения на них
к на растворы ионные
зволяет легко уяснить при-
ны этого обстоятельства.

Рис. 1

Уравнение (1) получено
и помощи следующих вы-
жений для энергии и энт-
пии раствора:

$$E = x_1 E_1 + x_2 E_2 + x_1 x_2 Q_{12}, \qquad (7)$$

$$S = x_1 S_1 + x_2 S_2 - R\left(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2\right). \qquad (8)$$

Последнее из этих уравнений для растворов окислов железа может
ыть справедливым только в том случае, когда при смешении двух- и
ехзарядных ионов железа лишние электроны ионов Fe^{++} остаются лока-
изованными около определенных частиц, так как только в этом случае
оны Fe^{++} и Fe^{+++} можно считать частицами различимыми. Хотя это
редположение и соответствует общепринятой точке зрения, тем не менее

оно не кажется очевидным. Более вероятным является представле[ние] о непрерывном обмене электронами между ионами Fe^{++} и Fe^{+++}, в резу[ль]тате которого средний заряд всех катионов делается одинаковым, а са[ми] они неразличимыми. В этом случае «перестановочная» энтропия смешен[ия] должна быть равна нулю.

Уравнение (7) получено путем учета взаимного влияния катионов [на] энергию взаимодействия их с анионами. Применявшийся при этом ме[тод] вычисления утрачивает свой смысл, если все катионы одинаковы. Несмот[ря] на это, окончательное выражение (7) для энергии системы должно сох[ра]нить, по всей вероятности, свою применимость. Дополнительная энерги[я], стабилизирующая систему, обусловлена электронным обменом, а пото[му] она, очевидно, должна быть пропорциональна числу пар ионов Fe^{++} [и] F^{+++}, введенных в систему, т. е. произведению x_1x_2.

Таким образом, если сохранить выражение (7) для энергии систе[мы] и опустить в (8) «перестановочную» энтропию смешения, то вместо (1) д[ля] свободной энергии раствора окислов железа будем иметь

$$F = x_1F_1 + x_2F_2 + x_1x_2Q_{12}.$$

Отсюда для активностей FeO и Fe_2O_2 получим

$$\left.\begin{aligned} a_1 &= e^{\frac{x_2^2Q_{12}}{RT}}, \\ a_2 &= e^{\frac{2x_1^2Q_{12}}{RT}}. \end{aligned}\right\} \quad (1\ldots)$$

Подставляя эти значения активностей в (4), будем иметь вместо (5)

$$K = p_{O_2}^{1/2} e^{\frac{2Q_{12}}{RT}\left(x_2^2 - x_1^2\right)} \quad (1\ldots)$$

или

$$\lg p_{O_2} = 2\lg k - \frac{4Q_{12}}{4,575\,T}\,(x_2^2 - x_1^2) = \mathrm{const} - \frac{4Q_{12}}{4,575\,T}\,(x_2 - x_1). \quad (1\ldots)$$

На рис. 2. представлены значения $\lg p_{O_2}$ в зависимости от $x_2 -$ [x_1] для вюстита при различных температурах по данным Даркена и Гарри [1]. Для подсчета $\lg p_{O_2}$ по значениям $\lg \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$ использованы величины ко[н]станты равновесия реакции $2CO_2 = 2CO + O_2$, приведенные в той ж[е] статье [1]. На рис. 3 изображены аналогичные данные этих авторов [2] для жидких растворов окислов железа. Как видно из рисунков, требу[е]мая уравнением (12) линейная зависимость $\lg p_{O_2}$ от $x_2 - x_1$ соблюдает[ся] вполне удовлетворительно.

Даркен и Гарри [2] отмечают, что изотермы, изображающие завис[и]мость $\lg (p_{CO_2}/p_{CO})$ или $\lg p_{O_2}$ от $\frac{N_2}{N_1}$, где N_1 и N_2 — атомные доли желе[за] и кислорода, имеют приблизительно линейный характер. Обозначив пер[е]менную $\frac{N_2}{N_1}$ через ξ, можно выразить x_1 и x_2 через эту величину. Полу[]чим $x_1 = 3 - 2\xi$ и $x_2 = 2(\xi - 1)$; следовательно, $x_2 - x_1 = 4\xi - 5$. Подста[]новка в (12) приводит, действительно, к линейной зависимости $\lg p_{O_2}$ от [ξ].

По первому из уравнений (10) можно вычислить активность Fe[O] в растворах окислов железа. Результаты вычисления для расплав[ов] $FeO + Fe_2O_3$ при 1600° С представлены кривой на рис. 4. Для вычисле[ния]

было принято $Q_{12} = -11\,600$ кал. В качестве стандартного состояния кеном и Гарри [2] выбран расплав, в котором $x_2 = 0,14$; $\left(\frac{N_2}{N_1} = 1,07\right)$. целей сравнения наши значения активностей также отнесены к этому

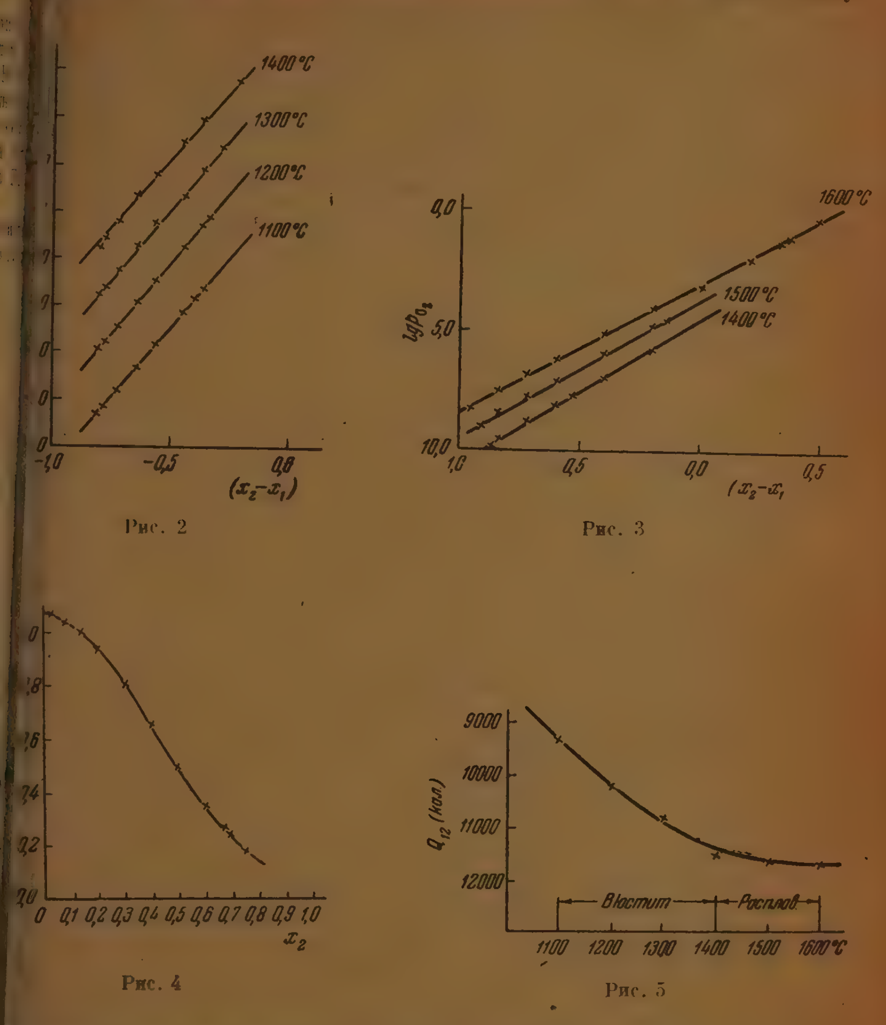


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 4

Рис. 5

асплаву, как к стандартному состоянию. Поэтому кривая рис. 4 вычислялась по уравнению:

$$\lg a_{\text{FeO}} = \frac{11\,600}{4,575 \cdot 1873} \cdot (x_2^2 - 0,14^2).$$

Крестиками на рис. 4 отмечены экспериментальные значения Даркена и Гарри. Как показывает рис. 4, совпадение очень хорошее во всем интервале составов.

Таким образом, вюстит и жидкие растворы окислов железа можно рассматривать как ионные растворы без «перестановочной» энтропии смешения.

Температурная зависимость энергии смешения

По наклону прямых рис. 2 и 3 можно определить величину энерг[ии] смешения Q_{12}. Оказывается, что она зависит от температуры, прич[ем] с повышением последней температурный коэффициент Q_{12} уменьшает[ся]. Температурная зависимость энергии смешения изображена на рис. [..] Для расплава в первом приближении можно даже вообще пренебр[ечь] тэмпературной зависимостью Q_{12} и оперировать со средним значением [...] Это видно из рис. 3, все три прямые которого проведены таким образо[м], что каждой из них отвечает одно и то же значение $Q_{12} = -11\,600$ ка[л].

Наше уравнение (1), а значит, и частный случай его (9), дает толь[ко] конфигурационную часть свободной энергии ионного раствора. Поэто[му] входящая в него энергия смешения не должна зависеть от температур[ы]. Действительно, легко видеть, что температурная зависимость энерг[ии] смешения несовместима с нашим исходным уравнением для энтропи[и]. Если продифференцировать выражение для свободной энергии по темп[е]ратуре, учтя при этом обнаруживаемую из опыта зависимость Q_{12} от [...] то в энтропии, $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$, появится дополнительное слагаемое: $-x_1 x_2 \frac{dQ}{dT}$ [...] не содержавшееся в исходном уравнении.

Как показано ниже, уравнение (1) для свободной энергии ионно[го] раствора содержит, кроме оговоренных явно, также предположение о то[м], что статистическая сумма по вибрационным и электронным состояни[ям] раствора может быть представлена в виде произведения двух множителе[й], относящихся к чистым компонентам. Невыполнение этого предположени[я] должно при известных обстоятельствах приводить только к появлени[ю] температурной зависимости энергии смешения, не нарушая вида уравн[е]ния (1).

Если отказаться временно от предположения о случайном распредел[е]нии катионов по катионным местам, то, как легко показать, энерги[я] ионного раствора, содержащего N_1 молекул AC и N_2 молекул BC, гд[е] A и B разные катионы, а C общий анион, будет равна

$$E = N_1\varepsilon_{11} + N_2\varepsilon_{22} + X(\varepsilon_{12} + \varepsilon_{21} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}) = \frac{1}{N}(N_1E_1 + N_2E_2 + XQ_{12}), \qquad (13)$$

где N — число Авогадро. Величина X определяется тем, что zX пред[с]тавляет собой число разносортных пар катионов, расположенных н[а] соседних катионных местах, причем z — координационное число «катион[]ной решетки» раствора.

При вычислении статистической суммы ионного раствора его следует рассматривать как единую квантово-механическую систему, состоящую из определенных атомных ядер и электронов. При этом конфигурационную энергию (13) следует отождествлять с энергией основного квантового состояния, т. е. относить ее к температуре абсолютного нуля. Этим отождествлением величинам ε_{ij} придается смысл не просто потенциальной энергии катиона по отношению к ближайшим анионам, а энергии «химических связей» между ними. Только в предельном случае чисто электростатической связи энергия ее может быть сведена к кулоновскому взаимодействию ионов с определенной электронной структурой.

На основании этого полную статистическую сумму раствора можно представить в таком виде:

$$Z = \sum_X g(N_1, N_2, X)\, e^{-\frac{N_1E_1 + N_2E_2 + XQ_{12}}{RT}} \cdot \varphi(T, N_1, N_2, X). \qquad (14)$$

...сь $g(N_1, N_2, X)$ есть число конфигураций, при которых число катионных пар $A-B$ равно zX, а $\varphi(T, N_1, N_2, X)$ представляет собой статистическую сумму по возбужденным квантовым состояниям системы. ...добно тому как это имеет место для обычных молекул, состоящих из ...ольшого числа атомов, величина φ во многих случаях может быть раз...кена на два множителя, один из которых представляет собой статистическую сумму для движения ядер, а второй является статистической ...ммой по электронным состояниям системы. Поэтому мы будем назы...ь φ статистической суммой по вибрационным и электронным состояниям. ...обы (14) было справедливым, необходимо, чтобы величина φ для всех ...нфигураций с одним и тем же X была одинаковой.

Если ввести величину $\overline{X}$ [5], определяемую соотношением

$$e^{-\frac{\overline{X}Q_{12}}{RT}}\sum_X g(N_1, N_2, X) = \sum_X g(N_1, N_2, X)\cdot e^{-\frac{XQ_{12}}{RT}},$$

выражению (14) можно придать вид:

$$Z = \frac{(N_1+N_2)!}{N_1!\,N_2!}\cdot e^{-\frac{N_1E_1+N_2E_2+\overline{X}Q_{12}}{RT}}\,\overline{\varphi}(T, N_1, N_2), \tag{15}$$

...е $\overline{\varphi}(T, N_1, N_2)$ есть среднее значение φ по всем конфигурациям системы. ...нашем приближении для энергии основного квантового состояния урав...ние (15) является наиболее общим выражением статистической суммы ...нного раствора.

Чтобы получить из (15) уравнение (1) для свободной энергии, необ...димо, во-первых, принять случайное распределение катионов по кати...нным местам, т. е. положить

$$\overline{X} = X = \frac{N_1N_2}{N_1+N_2}, \tag{16}$$

во-вторых, считать, что статистическая сумма по вибрационным и ...ектронным состояниям раствора может быть представлена как произ...дение аналогичных сумм для чистых компонентов, т. е. что справедливо ...отношение:

$$\overline{\varphi}(T, N_1, N_2) = [v_1^0(T)]^{N_1}[v_2^0(T)]^{N_2}. \tag{17}$$

...зможность представить статистическую сумму чистого компонента вы...ажением вида $[v^0(T)]^N$ вытекает из того очевидного обстоятельства, что ...огарифм статистической суммы является экстенсивным свойством системы. ...етрудно убедиться, что в результате подстановки (16) и (17) в (15), ...последнего в формулу $F = -kT\ln Z$, после ряда преобразований, при ...оторых необходимо учесть, что свободная энергия чистого компонента $F_i = E_i = RT\ln v_i^0(T)$ и пересчета свободной энергии на такое количество ...аствора, в котором содержится 1 моль катионов, мы, действительно, ...олучим уравнение (1). В этом случае энергия смешения не должна ...зависеть от температуры.

В общем случае вместо (17) можно положить, что

$$\overline{\varphi}(T, N_1, N_2) = [v_1(T, x)]^{N_1}[v_2(T, x)]^{N_2}, \tag{18}$$

...где x — ионная доля какого-нибудь из катионов. $v_1(T, x)$ и $v_2(T, x)$ должны быть такими функциями состава, которые обращаются в $v_1^0(T)$ и $v_2^0(T)$ при исчезающе малом количестве другого компонента. Если, кроме того, считать, что $\ln v_1(T, x_2)$ и $\ln v_2(T, x_1)$ являются медленно

меняющимися функциями состава, то, разложив их в ряд по степеням x_2 и x_1 соответственно, можно при любых значениях x_1 и x_2 ограничиться лишь первыми членами разложения. В этом случае для свободной энергии раствора, после пересчета ее на 1 моль катионов, получим

$$F = x_1F_1 + x_2F_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + x_1x_2[Q_{12} - T\alpha(T)], \qquad (19)$$

где

$$\alpha(T) = R\left\{\left[\frac{\partial \ln v_1(T, x_2)}{\partial x_2}\right]_{x_2=0} + \left[\frac{\partial \ln v_2(T, x_1)}{\partial x_1}\right]_{x_1=0}\right\}.$$

Таким образом, в этом случае «термодинамическая» энергия смешения

$$Q'_{12} = Q_{12} - T\alpha(T) \qquad (20)$$

оказывается функцией температуры. В выражении для энтропии, кроме «перестановочной» энтропии смешения, появляется дополнительное слагаемое, равное

$$x_1x_2\left[\alpha(T) + T\frac{d\alpha(T)}{dT}\right],$$

а «калориметрическая» или «термохимическая» энергия смешения будет равна

$$Q''_{12} = Q_{12} + T^2\frac{d\alpha(T)}{dT}. \qquad (21)$$

В общем случае между Q'_{12} и Q''_{12} должно иметь место соотношение:

$$Q''_{12} = Q'_{12} - T\frac{dQ'_{12}}{dT}. \qquad (22)$$

Что касается растворов окислов железа, то для них вместо (15) можно написать сразу

$$Z = e^{-\frac{(N_1E_1+N_2E_2+Q_{12}N_1N_2)/(N_1+N_2)}{RT}} \cdot \varphi(T, N_1, N_2), \qquad (23)$$

так как ввиду неразличимости катионов процесс усреднения по конфигурациям выпадает. При высоких температурах, порядка 1100° С и выше, при которых мы рассматривали термодинамические свойства растворов окислов железа, вибрационные степени свободы, повидимому, полностью возбуждены. При 1300° К теплоемкость C_p для Fe_2O_3 равна 45,3, а для Fe_3O_4 равна 64,1 кал/град моль. Поэтому несоблюдение (17) здесь следует относить за счет статистических сумм по электронным, а не вибрационным состояниям.

Одной из причин невозможности представить статистическую сумму по электронным состояниям раствора в виде произведения статистических сумм чистых компонентов является, повидимому, электронный обмен между ионами Fe^{++} и Fe^{+++}, приводящий к своего рода обменному вырождению энергетического спектра связывающего электрона. Это должно приводить к появлению в правой части (17) дополнительного множителя, зависящего от температуры и состава системы. Разумеется, точный вид этой зависимости может быть раскрыт только в результате правильного учета всех условий и статистических следствий электронного обмена. Тем не менее самое появление такого множителя в (17) даст в выражении для свободной энергии дополнительное отрицательное слагаемое, а в выражении для энтропии — положительное. Величина этих дополнительных членов должна быть, по крайней мере в первом приближении, пропор-

[пропорц]иональна произведению чисел ионов Fe^{++} и Fe^{+++}, введенных в систему, [т.] е. величине x_1x_2. Следовательно, для термодинамической энергии [см]ешения должно получиться выражение типа (20); при этом температур[н]ый коэффициент Q'_{12} будет отрицательным.

Пользуюсь случаем выразить благодарность Я. И. Френкелю и [А]. И. Ансельму за интерес к работе и ценные замечания.

Выводы

1. Термодинамические свойства твердых и жидких растворов окислов [ж]елеза могут быть описаны как свойства ионных растворов без переста[н]овочной энтропии смешения. Физически это объясняется тем, что в [р]езультате непрерывного электронного обмена ионы железа в растворе [н]еразличимы.

2. Показано, что в основе приближенного уравнения (1) для свободной [эн]ергии ионных растворов, кроме принятых ранее допущений, содер[ж]ится также предположение о том, что статистическая сумма по вибра[ц]ионным и электронным состояниям раствора может быть представлена [к]ак произведение аналогичных статистических сумм чистых компонентов. [Н]евыполнение этого предположения должно приводить к температурной [з]ависимости энергии смешения. Когда последняя имеет место, термоди[н]амическая и калориметрическая энергии смешения не совпадают друг [с] другом. Между ними должна существовать связь, являющаяся частным [с]лучаем уравнения Гиббса — Гельмгольца.

3. Температурная зависимость энергии смешения в растворах окислов [ж]елеза может быть, повидимому, объяснена статистическими эффектами, [с]вязанными с «коллективизацией» электронов. Именно этими эффектами [и] должна быть обусловлена в данном случае невозможность представить [с]татистическую сумму по электронным состояниям раствора в виде про[и]зведения электронных статистических сумм чистых компонентов.

Академия Наук СССР
Институт химии силикатов
Ленинград

Поступила
25. V. 1950

ЛИТЕРАТУРА

[1]. L. S. Darken a. R. W. Gurry, Journ. Amer. Chem. Soc., **67**, 1398, 1945.
[2]. L. S. Darken a. R. W. Gurry, Journ. Amer. Chem. Soc., **68**, 798, 1946.
[3]. В. А. Кожеуров, Журн. физ. химии, **23**, 484, 1949.
[4]. В. А. Кожеуров, Журн. прикл. химии, **23**, 233, 1950.
[5]. R. H. Fowler a. E. A. Guggenheim*, Statistical Thermodynamics, 1939 стр. 355.
[6]. Термические константы неорганических веществ, М.– Л., 1949, стр. 976

* Имеется русский перевод, но соответствующая глава переводчиками выпущена.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ ФЕНОЛА С НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ПО СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ ИХ РАСТВОРОВ В БЛИЗКОЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

В. М. Зезюлинский

Инфракрасные спектры поглощения непосредственно фенола и его растворов в четыреххлористом углероде достаточно подробно исследованы как в основных частотах, так и в области I и II обертонов валентной связи OH [1—4]. Однако исследования спектров поглощения смесей фенола с другими органическими веществами, особенно в области обертонов, весьма немногочисленны [5, 3]. Целью настоящей работы являлось спектроскопическое изучение в близкой инфракрасной области межмолекулярного взаимодействия фенола с ацетоном, ацетилацетоном, ацетоуксусным эфиром и пировиноградной кислотой.

Насколько нам известно, в литературе совершенно отсутствуют работы по изучению в инфракрасной области спектров указанных двойных систем, в то же время было чрезвычайно интересно в качестве акцептора протона водородной связи исследовать молекулы таких биохимически важных органических соединений, как ацетоуксусного эфира ацетилацетона и пировиноградной кислоты. В данной работе нами применена та же методика исследования, которая была описана в предыдущей статье [6].

Результаты исследования

Как указывалось выше, инфракрасный спектр поглощения фенола и его растворов в четыреххлористом углероде неоднократно являлся объектом исследования многих исследователей, работающих как в области основных частот, так и первого и второго обертонов — колебания валентной связи OH.

Результаты наших исследований и некоторых других авторов приведены в табл. 1.

Таблица 1

	Частота полосы поглощения OH фенола в $см^{-1}$		Относительное смещение в процентах $\frac{\Delta\nu}{\nu}\cdot 100$	Авторы
	расплав. фенола	раствор 1,0 *M* фенола в CCl_4		
Основная частота . .	3 400	3 600	5,5	Фокс и Мартин [1] Горди и Нильсен [2]
Первый обертон группы OH	6 250	7 040	11,2	Н. Г. Ярославский [3], В. М. Зезюлинский [6]
Второй обертон группы OH	1 1000	1 0330	2,1	В. М. Зезюлинский [6], Кемптер и Мекке [4]

ак следует из табл. 1, всеми авторами установлен эффект смещения сы поглощения OH фенола в сторону меньших частот при переходе астворов в четыреххлористом углероде к расплавленному фенолу, что етельствует об ассоциации молекул фенола посредством их гидроксиль- групп.

ледует отметить, что в отличие от пиррола и других веществ, ассоции- нных посредством группы NH, где величина относительного смещения оцентах $\frac{\Delta\nu}{\nu}\cdot 100$ понижается от основной частоты к первому и второму тонам, у фенола наибольшая величина относительного смещения на- тся в области первого обертона, а наименьшая — во втором обертоне нтной связи OH. Тем самым показана различная закономерность изме- ия коэффициента ангармоничности у веществ, ассоциирующихся по- ством групп NH или OH.

Фенол — ацетон, ацетилацетон, ацетоуксусный эфир

Ранее сообщалось, что в спектрах поглощения ацетона, ацетилацетона цетоуксусного эфира, полученных в области 5500—7500 см$^{-1}$ (1,3— ı), отсутствует полоса поглощения OH заметной интенсивности (рис. 1).

Исходя из данных Д. Н. Шиго- а [7], можно полагать, что в жид- ацетилацетоне или ацетоуксус- эфире одновременно существуют формы энольных изомеров; с вве- нем фенола следует ожидать: во- вых, образования межмолекуляр- водородной связи между моле- ами фенола и ацетилацетона или тоуксусного эфира и, во-вторых, щения равновесия трех форм льных изомеров.

В исследуемой нами области 00—7500 см$^{-1}$) возможно реги- ировать только наличие третьей мы энольного изомера ацетилаце- а или ацетоуксусного эфира, орая по мнению Д. Н. Шигорина соответствует ассоциации по у спиртов, так как две другие льные формы этих молекул, за- утые внутримолекулярной водо- ной связью, в данной области не ут проявляться [8,9].

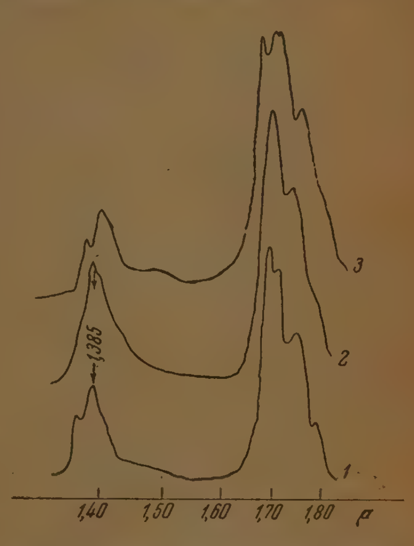


Рис. 1. Спектры поглощения ацетона, ацетилацетона и ацетоуксусного эфира в области 5000—7500 см$^{-1}$, *1* — ацетон, $d = 0{,}5$ см; *2* — ацетилацетон, $d = 0{,}5$ см; *3* — ацетоуксусный эфир, $d = 0{,}5$ см

Экспериментальные данные под- рждают правильность высказан- о предположения о смещении трех ом энольных изомеров у ацетилаце- а и ацетоуксусного эфира. Действительно, в спектре поглощения трой- к смесей фенол — ацетилацетон — четыреххлористый углерод и фенол — тоуксусный эфир — четыреххлористый углерод наблюдается значи- ьное смещение полосы поглощения OH фенола в сторону длинных волн званное образованием водородной связи между молекулами взаимо- ствующих веществ, а также резкое снижение интенсивности полосы лощения OH молекул фенола (1,43 μ) (рис. 2, кривые *2* и *3*).

Данную полосу поглощения (1,43 μ) 7000 см$^{-1}$ вряд ли следует отнести счет оставшихся свободных молекул фенола, так как даже при четырех- тном разведении (рис. 3, кривые *1*, *2* и *3*) эта полоса остается неизмен-

ной по интенсивности, в то время как смещенная полоса OH фенола 1,51 сохраняя неизменное положение максимума, постепенно понижается интенсивности.

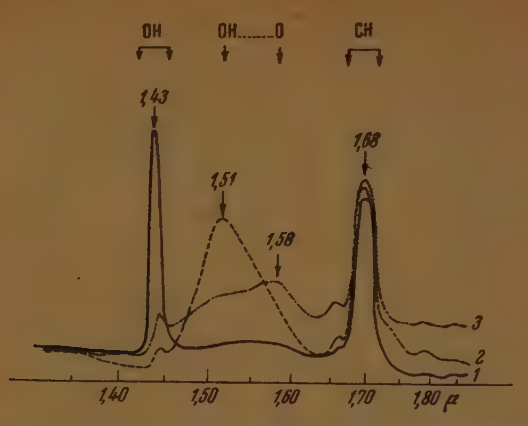


Рис. 2. Влияние ацетоуксусного эфира и ацетилацетона на полосу поглощения OH молекулы фенола. *1* — спектр поглощения 1,0 *M* раствора фенола в четыреххлористом углероде, *d* = 0,5 см; *2* — спектр поглощения 2,25 *M* раствора ацетоуксусного эфира в 1,0 *M* растворе фенола в четыреххлористом углероде, *d* = 0,5 см; компенсирующая кювета содержит 2,25 *M* раствор ацетилацетона в четыреххлористом углероде, *d* = 0,5 см; *3* — спектр поглощения 2,9 *M* ацетилацетона в 1,0 *M* растворе фенола в четыреххлористом углероде, *d* = 0,5 см. Компенсирующая кювета содержит 2,9 *M* раствор ацетилацетона в четыреххлористом углероде

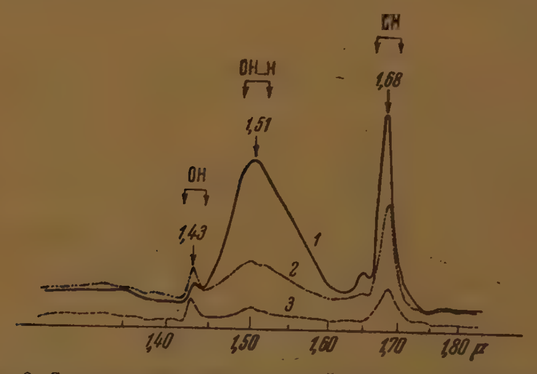
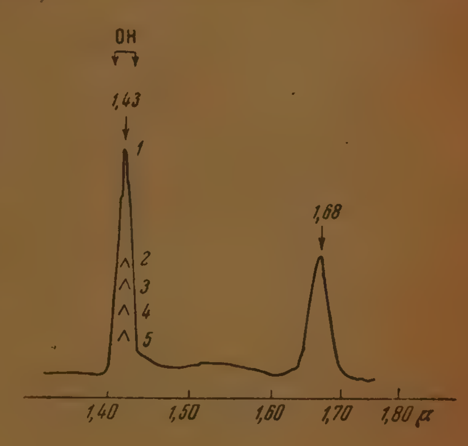


Рис. 3. Спектры поглощения смеси фенола с ацетоуксусным эфиром при разбавлении раствора четыреххлористым углеродом. *1* — 1,0 *M* фенол + 2,25 *M* ацетоуксусного эфира в четыреххлористом углероде, *d* = 0,5 см; *2* — 0,5 *M* фенола + 1,12 *M* ацетоуксусного эфира в четыреххлористом углероде, *d* = 0,5 см, *3* — 0,25 *M* фенол + 0,56 *M* ацетоуксусного эфира в четыреххлористом углероде, *d* = 0,5 см. Компенсирующая кювета во всех случаях содержит соответствующий раствор ацетоуксусного эфира в четыреххлористом углероде

Последнее обстоятельство указывает на то, что смещение полосы O не зависит от концентрации, а лишь от акцепторных свойств второго пар нера водородной связи.

[Н]аличие полосы поглощения 1,43 μ в спектрах указанных тройных [сист]ей мы объясняем образованием третьей формы энольных изомеров [моле]кул ацетилацетона и ацетоуксусного эфира, ассоциированных по типу [спир]тов. Приближенный подсчет (без учета коэффициента ангармонич[ност]и) показывает, что частота 7000 см$^{-1}$ (1,43 μ) есть первый обертон основ[ного] колебания молекул ацетилацетона, ассоциированных по типу спиртов [,] находящегося по Д. Н. Шигорину у 3490—3500 см$^{-1}$.

[Д]ругим доказательством того, что полоса поглощения 1,43 μ специ[фичн]а именно для взаимодействия фенола с ацетилацетоном и ацетоуксус[ным] эфиром, является отсутствие ее во всех других исследованных нами [случ]аях межмолекулярного взаимодействия фенола с различными веще[ства]ми. Следует отметить, что, как и при межмолекулярном взаимодей[стви]и пиррола, растворенного в четыреххлористом углероде с ацетоном [и п]иридином [6], в данном случае также наблюдалось постепенное пони[жен]ие интенсивности полосы поглощения ОН молекул фенола при ступен[чат]ом добавлении ацетоуксусного эфира в одномолярный раствор фенола [в че]тыреххлористом углероде (рис. 4).



[Рис]. 4. Изменение интенсивности [пол]осы поглощения ОН фенола [(1,4]3 μ) при постепенном добавлении [аце]тоуксусного эфира. Во всех слу[чая]х d = 0,5 см. *1* — 1,0 *M* фенола [в ч]етыреххлористом углероде; *2* — [1,0] *M* фенола + 0,2 *M* ацетоуксус[ног]о эфира в четыреххлористом угле[род]е; *3* — 1,0 *M* фенола + 0,4 *M* [аце]тоуксусного эфира в четырех[хло]ристом углероде; *4* — 1,0 *M* фе[нол]а + 0,8 *M* ацетоуксусного эфира [в ч]етыреххлористом углероде; *5* — [1,0] *M* фенола + 1,6 *M* ацетоуксу[сно]го эфира в четыреххлористом углероде

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что [пр]и межмолекулярном взаимодействии фенола с ацетилацетоном и ацето[ук]сусным эфиром, судя по смещению полосы ОН фенола в сторону длин[ны]х волн, между молекулами взаимодействующих веществ образуется [вод]ородная связь, очевидно, по типу ОН.... О=С, в то же время происхо[ди]т смещение равновесия трех энольных форм молекул ацетилацетона и [аце]тоуксусного эфира в сторону увеличения количества молекул, ассоци[иро]ванных посредством их гидроксильных групп. Такое смещение, вероят[но], происходит вследствие конкурирующего действия молекул фенола и [по]следующего разрыва внутримолекулярной водородной связи у молекул, [об]разующих две первые формы энольных изомеров.

Естественным продолжением исследований по данному разделу явилось [из]учение спектра поглощения двойной системы фенол — ацетон. Как видно [из] рис. 5, кривая *2* спектра поглощения 2,0 *M* раствора фенола в ацетоне [су]щественно отличается от спектра поглощения раствора той же концент[ра]ции в четыреххлористом углероде. Максимум полосы поглощения ОН [мо]лекул фенола смещен еще дальше в сторону длинных волн по отношению [к] разобранным ранее системам и находится у 1,59 μ (6300 см$^{-1}$). При этом [в] спектре поглощения смеси совершенно отсутствует отмечавшаяся ранее [по]лоса поглощения 1,43 μ (7000 см$^{-1}$), что подтверждает наше предположе[ни]е о принадлежности этой полосы не фенолу, а другому компоненту [см]еси.

Изменение в спектре смеси полосы СН фенильной группы фено[...] очевидно, следует отнести за счет различной толщины слоя ацетона в к[...]пенсирующей и основной кюветах.

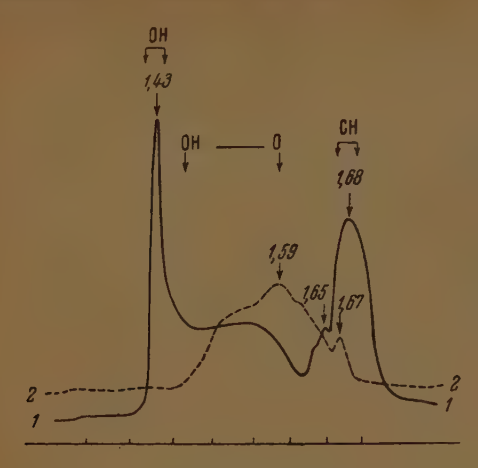


Рис. 5. Влияние ацетона на полосу поглощения ОН молекул фенола. *1* — спектр поглощения 2,0 *М* раствора фенола в четыреххлористом углероде, *d* = 0,5 см; *2* — спектр поглощения 2,0 *М* раствора фенола в ацетоне, компенсирующая кювета содержит ацетон

Сравнение полученных спектров поглощения растворов фенола с а[...]тоном, ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром со спектрами раствор[...] фенола той же концентрации в четыреххлористом углероде показывае[...] что величина смещения частоты максимума полосы поглощения ОН ед[...]ничных молекул фенола убывает от ацетона к ацетилацетону и ацетоукс[...]ному эфиру.

Таблица 2

Взаимодействующие вещества	Величина смещения в см$^{-1}$*
Фенол — ацетон	700
» — ацетилацетон	670
» — ацетоуксусный эфир . .	378

* $\Delta\nu = \nu - \nu_0$, где ν — частота максимума полосы поглощения ОН единичны[...] молекул фенола, ν_0 — частота смещенного максимума полосы поглощения молеку[...] фенола.

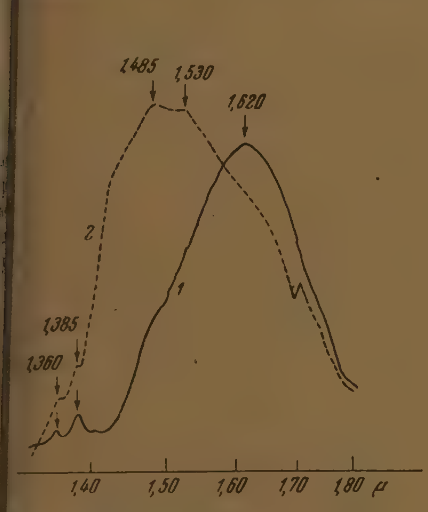
Различная величина смещения $\Delta\nu$, очевидно, связана с различными о[...]новными свойствами (сродством к протону) веществ, являющихся акцеп[...]тором водородной связи.

Тройная система фенол — пиридин — пировиноградная кислота

Исследование межмолекулярного взаимодействия фенола с пиро[...]виноградной кислотой было проведено нами ввиду той большой роли[...] которую играет пировиноградная кислота в процессе обмена веществ жи[...]вотного организма.

Так как единственным подходящим растворителем для пировиноград[...]ной кислоты оказался пиридин, то изучение взаимодействия фенола с пиро[...]

...градной кислотой осуществлялось в пиридиновых растворах. Для ...тификации полос поглощения пировиноградной кислоты на рис. 6 ...едены спектры поглощения пировиноградной и уксусной кислот ...ол см. рис. 1, кривая *1*). Сопоставляя структурные формулы этих трех ...нических соединений с их спектрами поглощения, мы приходим к ...ючению, что полосы 1,36 и 1,385 μ, очевидно, принадлежат обертону ...инированного колебания $CH_3 + C = O$, так как эти группы имеются ...ех трех исследованных веществ. Широкая непрерывная полоса по...щения, простирающаяся от 1,4 до 1,8 μ, судя по ее контуру, есть слож... полоса, которая является суммой полос OH молекул уксусной кис...ы, ассоциированных как в димеры, так и в полимеры. Действительно, ... показано М. И. Батуевым [11] при помощи метода комбинационного ...еяния света в основных частотах, спектр уксусной кислоты занимает ...сть частот от 3500 до 2800 $см^{-1}$, т. е. наблюдаемая нами полоса есть ...ый обертон валентной связи OH ассоциированных молекул уксусной ...оты.



.... 6. Спектр поглощения уксусной и ...овиноградной кислот в области 5000—...0 $см^{-1}$, d = 0,5 см. *1* — уксусная кис...лота; *2* - пировиноградная кислота

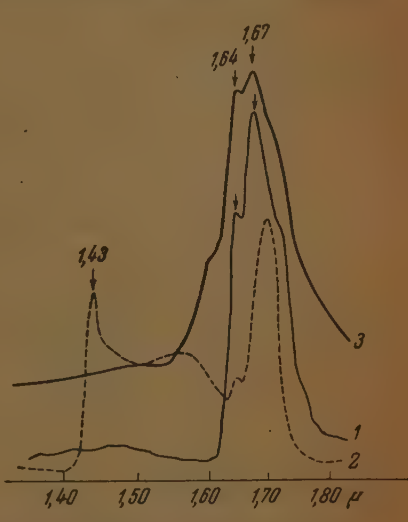


Рис. 7. Спектры поглощения в области 5000—7500 $см^{-1}$, d = 0,5 см. *1* — пиридин; *2* — 4,5 *M* раствор фенола в четыреххлористом углероде; *3* — 4,5 *M* раствор фенола в пиридине

Некоторое несовпадение основных полос поглощения пировиноград...й и уксусной кислот легко объяснить различием их структурных формул. ...ежде чем перейти непосредственно к спектру поглощения тройной си...емы фенол — пировиноградная кислота — пиридин, следует рассмотреть ...фракрасные спектры поглощения двойных смесей фенол — пиридин и ...ровиноградная кислота — пиридин.

Фенол — пиридин

На рис. 7 (кривая *1*) представлен спектр поглощения пиридина, снятый ...области 1,4—1,8 μ. Он состоит из двойной полосы с максимумом 1,67 μ, ...личие которой, очевидно, связано с поглощением пиридинового кольца. ...ривые *2* и *3* (рис. 7) дают спектры поглощения растворов равной кон...нтрации фенола в четыреххлористом углероде и пиридине. Сравнение ...ивых *2* и *3* показывает на большое смещение полосы OH молекул фенола

в области длинных волн, что определенно указывает на образование во родной связи между молекулами пиридина и фенола. Столь большая ве чина смещения максимума полосы OH фенола объясняется сильными осн ными свойствами пиридина, в результате чего протон гидроксильн группы фенола с большой силой оттягивается свободной парой электрон атома азота, пиридина. В то же время следует отметить, что в спек поглощения бинарной смеси фенол — пиридин полоса CH пиридина не п терпевает существенных изменений.

Пировиноградная кислота — пиридин

На рис. 8 (кривая *1*) представлен спектр поглощения раствора пиро ноградной кислоты в пиридине. Сравнение данного спектра со спектр жидкой пировиноградной кислоты (рис. 6, кривая *2*) показывает, что пол жение основного максимума поглощения пировиноградной кислоты (1,485 остается почти неизменным, но зато в смеси пировиноградной кислоты с п ридином полностью исчезает меньший по интенсивности максимум 1,53 вследствие чего в спектре *1* рис. 8 наблюдается глубокий провал.

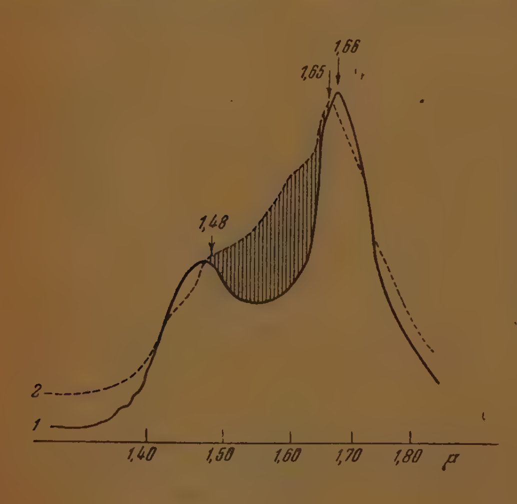


Рис. 8. Спектры поглощения в области 5000—7500 см$^{-1}$; d = 0,5 см. *1* — 7,2 *M* раствор пировиноградной кислоты в пиридине; *2* — 4,3 *M* пировиноградная кислота + 4,5 *M* в четыреххлористом углероде

Кроме того, обращает на себя внимание значительное понижение интен сивности полос поглощения 1,36 и 1,38 μ. Иначе говоря, у спектра раствор пировиноградной кислоты в пиридине, по сравнению со спектром пировино градной кислоты, основная широкая полоса, простирающаяся от 1,4 д 1,8 μ, урезана почти вдвое и занимает область всего лишь от 1,4 до 1,6 μ в то же время полоса поглощения пиридина теряет свою дублетность несколько смещается в сторону коротких волн, что свидетельствует о упрочнении связей пиридинового кольца. Наблюдаемое уменьшение ши рины полосы поглощения пировиноградной кислоты с растворением е в пиридине можно интерпретировать как следствие разрыва димеров цепочек молекул пировиноградной кислоты, происходящее из-за сильног конкурирующего действия молекул пиридина. В результате частичног диссоциации пировиноградной кислоты и соединения ее молекул посре ством водородной связи с молекулами пиридина в спектре смеси (рис. 8 кривая *1*) появляется хорошо выраженный максимум.

Завершающим этапом явилось изучение спектра тройной смеси фенол — пировиноградная кислота — пиридин.

Пировиноградная кислота — фенол — пиридин

ривая *1* рис. 8 показывает, что совместное действие смеси трех иссле-
ных веществ приводит к еще большему понижению интенсивности по-
поглощения 1,36 и 1,385 μ, приписываемых комбинации С = О и
п, во-вторых, к появлению широкой области поглощения, представ-
щей собой выпуклость с центром 1,55 μ, заполняющую впадину имею-
ся в спектре пировиноградная кислота — пиридин.

ак одна из возможных интерпретаций возникновения непрерывной
сти поглощения с центром 1,55 μ при совместном действии фенол—
виноградной кислоты пиридина может быть принята схема, имеющая-
а рис. 9.

Рис. 9. Схема возможного взаимодействия между молекулами фенола-пировиноградной кислоты и пиридина

Таким образом, оказалось возможным по инфракрасному спектру по-
щения проследить за постепенным изменением межмолекулярных
плексов, образуемых при смешении исследуемых органических веществ.

В заключение считаю приятным долгом принести свою глубокую бла-
арность акад. А. Н. Теренину за ряд ценных указаний и постоянный
ерес к работе.

Выводы

1. Установлено, что при межмолекулярном взаимодействии фенола
цетилацетоном и ацетоуксусным эфиром, кроме образования водородной
зи между молекулами взаимодействующих веществ, наблюдается смеще-
энольных форм молекул ацетилацетона и ацетоуксусного эфира в сто-
у увеличения молекул энола, ассоциированных по типу спиртов.

2. Показано на примере смеси фенол — ацетоуксусный эфир — четырех-
ористый углерод, что положение максимума смещенной полосы ОН
ола, являющейся результатом межмолекулярного взаимодействия
ола с ацетоуксусным эфиром, сохраняется неизменным с разбавлением
створа четыреххлористым углеродом.

3. Подтверждено наблюдавшееся ранее снижение интенсивности по-
ы поглощения атомной группы донора при ступенчатом добавлении
этилацетона в раствор фенола в четыреххлористом углероде.

4. На примере тройной смеси фенол—пировиноградная кислота—пири-
н показана применимость исследований в близкой инфракрасной области
анализу межмолекулярного взаимодействия в сложной системе.

Академия Наук СССР
Институт биохимии им. А. Н. Баха

Поступила
10. VI. 1950

ЛИТЕРАТУРА

Fox a. Martin, Proc. Roy. Soc. London, 174, 234, 1940; 176, 208, 1940.
Gordy a. Nelsen, Journ. Chem. Phys., 6, 12, 1938.
Н. Г. Ярославский, Журн физ. хим., 22, 265, 1948.
Kempter u. Mecke, Naturwissenschaften, 27, 503, 1939.
M. Freymann, C. R., 204, 261, 1937.
. В. М. Зезюлинский, Журн. физ хим., 24, 1442, 1950.
. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. хим., 23, 505, 1949.
. M. Freymann, Journ. de Phys., 7, 476, 1936; C. R., 202, 1850, 1936
. Errera a. Mollet, Journ. de Phys., 7, 231, 1936.
. Bath a. Ellis, Journ. Phys. Chem., 45, 204, 1941.
. М. И. Батуев, Изв. АН СССР, 11, 536, 1947.

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ АЗОТА НА СИЛИКАГЕЛЕ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

В. П. Древинг, А. В. Киселев и О. А. Лихачева

В последнее время для определения удельной поверхности адсорб тов и катализаторов в качестве адсорбируемого вещества часто при няются пары азота при температуре его кипения. Этот выбор объясняет тем, что адсорбция азота при —195,7° является физической адсорбци молекулы азота неполярны и сравнительно невелики (молярный объ жидкого азота при —195,7° С равен 33 см³/моль). Доступность и безоп ность в работе делают азот особенно удобным для адсорбционных и следований.

Существует ряд работ с азотом, посвященных изучению структу наиболее подробно изученных адсорбентов — силикагелей, а также за симости структуры от способов приготовления и от характера обработк которой подвергался готовый силикагель. В этих работах изотермы адсор ции азота снимались в интервале относительных давлений от 0 до 1 и сл жили для характеристики пористости и для расчета удельной поверхност Особенно много этих работ появилось за последние годы [1—6].

Уравнение полимолекулярной адсорбции Брунауера, Эмметта и Те лера [7], часто служащее для определения удельной поверхности из из терм адсорбции паров азота, оправдывается обычно в интервале относ тельных давлений от 0,05 до 0,35. В связи с этим в работах, посвящен ных измерениям изотерм адсорбции паров азота, оставался до сих по мало изученным начальный участок изотермы адсорбции, соответству щий мономолекулярному заполнению. Этот участок изотермы предста ляет собою, однако, большой интерес, поскольку исследование мономол кулярной адсорбции позволяет рассмотреть важные теоретические во просы и поскольку именно вначале заполняются наиболее активные участ ки поверхности, а также наиболее тонкие поры.

В ряде работ нашей лаборатории проводится изучение адсорбционны свойств силикагелей различных структурных типов. Определение удел ной поверхности силикагелей вследствие его важности должно проводит ся возможно тщательнее. Для оценки точности метода адсорбции паро азота и сопоставления с результатами других методов в настоящей работ была подробно исследована изотерма адсорбции паров азота на одном и хорошо изученных образцов силикагелей — однородно крупнопористом образце второго структурного типа по принятой нами классификации [8 9]. Изотерма адсорбции азота была снята подробно в начальной области а затем исследована вплоть до относительных давлений, близких к 0,5 для того чтобы можно было вычислить удельную поверхность применен ного образца силикагеля.

Измерения адсорбции

Адсорбция измерялась объемным методом. Схема установки дана на рис. 1. Она состоит из следующих частей: ампулки *А* с адсорбентом, запираемой краном *1*, заготовительной части, между кранами *1* и *2*, двух манометров Мак-Леода для измерения малых давлений в широком интервале от $1 \cdot 10^{-5}$ до 1—2 мм, U-образного манометра и баллонов для хранения газов (азота и гелия). Обведенные пунктиром детали заключены в воздушный термостат.

Объемы всех деталей заготовительной части были предварительно многократно калиброваны азотом при комнатной температуре. Соединительная трубка от крана ампулке *А* представляет собой капилляр диаметром 3 мм. Этим достигнут минимальный объем «мертвого пространства», а также сводится к минимуму ошибка в определении объема погруженной в жидкий азот ампулки при колебании уровня жидкого в сосуде Дьюара вследствие его испарения. При этих условиях вносимая колеба- уровня азота погрешность лежит в пределах ки опыта. Для предохранения адсорбента от паров ртути имеется ловушка с стружками из золотой ти (*Аu*).

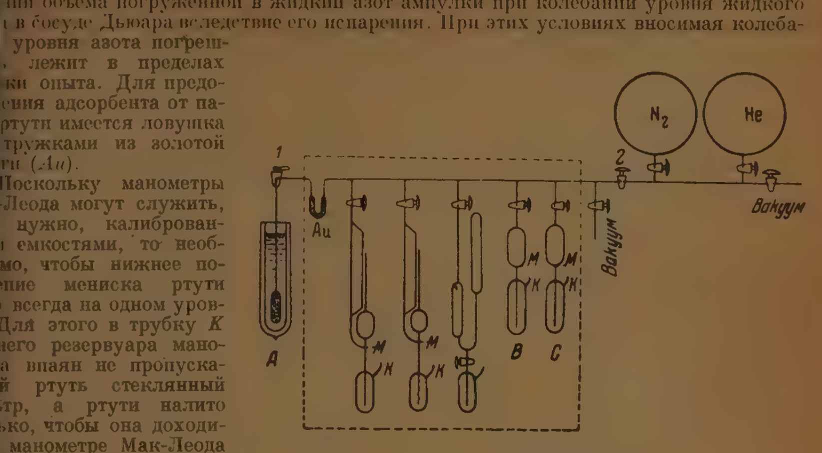


Рис. 1. Схема установки

Поскольку манометры Мак-Леода могут служить, нужно, калиброванными емкостями, то необходимо, чтобы нижнее положение мениска ртути всегда на одном уровне. Для этого в трубку *K* него резервуара манометра впаян не пропускающий ртуть стеклянный фильтр, а ртути налито лько, чтобы она доходила в манометре Мак-Леода уровня *M*. При малых вках азота роль газовой етки играл U-образный ртутный манометр. Этот манометр состоит из двух колен диаметром 25 мм. Емкость U-манометра прокалибрована ртутью, так как часть этой емкости в зависимости от положения уровня ртути входит в заготовительную часть установки.

Баллоны *B* и *C* служат для увеличения емкости заготовительного пространства. Объем одного из них составлял 300 см³, другого — около 150 см³. В случае необходимости газ вытесняется из баллона ртутью в заготовительную часть, где при этом увеличивается давление. При опускании ртути последняя останавливается на уровне благодаря стеклянному фильтру, впаянному в трубку *K*.

Азот, употребляемый для опыта, очищался от влаги и примесей двуокиси углерода и кислорода; для этого он пропускался через хлористый кальций, натронную известь, ретые до 400° медные стружки и, наконец, через пятиокись фосфора.

Температура воздушного термостата поддерживалась с точностью 0,1—0,2° С. Температура жидкого азота проверялась пентановым термометром.

Откачка адсорбента производилась при 300° до давления порядка 10^{-5} мм рт. ст. Максимальная погрешность измерений адсорбции составляла от 1 до 3% в наиболее подробно изученной области относительных давлений p/p_s до 0,1.

Равновесное давление в этой области измерялось манометрами Мак-Леода и U-образным манометром. В области самых малых давлений равновесное давление над адсорбентом при —195,7° отличалось от измеряемого при комнатной температуре. Приведенные в дальнейшем результаты измерения давления не исправлены в этом отношении; при необходимости более детального изучения области самых малых давлений эти поправки могут быть внесены. Требующие таких поправок величины давлений в табл. 1 даны в скобках.

Примененный силикагель

Силикагель был приготовлен гидролизом $SiCl_4$, как описано ранее [10,], и длительно прокален при 300° в вакууме. Этот образец обозначается в ...щих работах как силикагель *K*.

Кривая распределения объема пор по величинам эффективных их радиусов, вычисленная из изотермы десорбции паров воды в области капиллярной конденсации, приведена на рис. 2. Из рисунка видно, что примененный образец является довольно однородно пористым и может быть отнесен ко второму структурному типу [8, 9].

Результаты измерений

Всего было произведено 8 серий адсорбционно-десорбционных измерений. После каждой серии адсорбент снова откачивался при 300°. Резуль-

таты измерений собраны в табл. 1. Полученные данные различных рий расположены в таблице в порядке возрастания относительных дав ний пара азота.

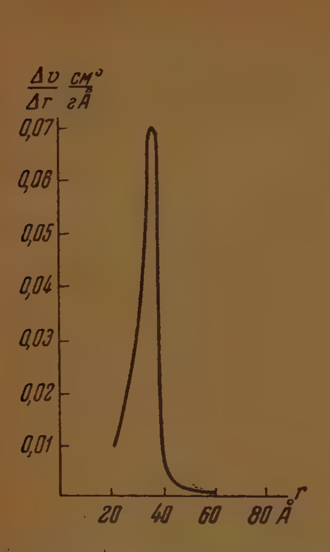


Рис. 2. Кривая распределения объема пор силикагеля по величинам их эффективных радиусов, вычисленная из изотерм десорбции паров воды

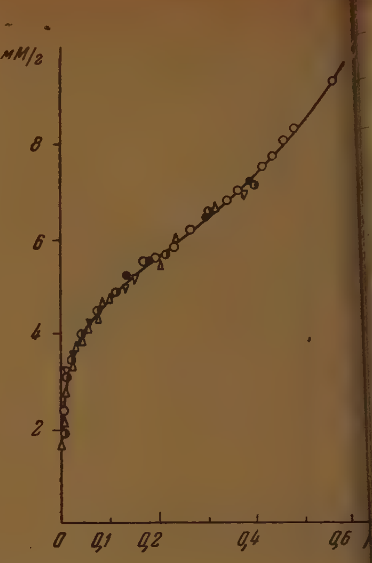


Рис. 3. Общий вид изотермы адсорбц паров азота на силикагеле *K* при —195,7° С

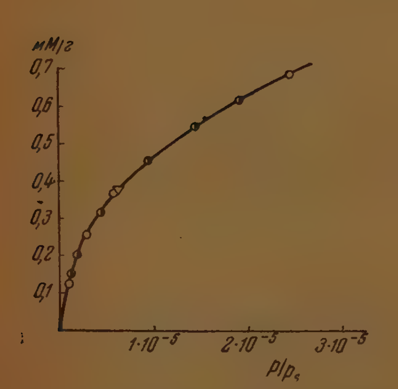


Рис. 4. Изотерма адсорбции паров азота в интервале p/p_s от 0 до $3 \cdot 10^{-5}$

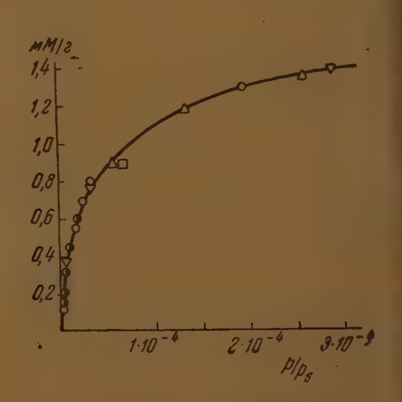


Рис. 5. Изотерма адсорбции паров азота в интервале p/p_s от 0 до $3 \cdot 10^{-4}$

На рис. 3 приведен общий вид получившейся изотермы. Для того чтобы можно было яснее видеть все полученные точки, мы приводим от дельные части изотермы на рис. 4, 5, 6, 7, 8 в разных масштабах. Точк каждой из серий отмечены особым образом. Из рисунков видно, что резуль таты различных серий измерений, произведенных при одинаковых усло

Таблица 1

…чины адсорбции a мМ/г паров азота силикагелем, расположенные в порядке возрастания относительного давления p/p_s для разных серий измерений

Адсорбция				Десорбция	
p/p_s	a	p/p_s	a	p/p_s	a
$1,04\cdot10^{-6}$)	$0,12_1$	$1,50\cdot10^{-2}$	$3,1$[illegible]	$1,20\cdot10^{-2}$	$3,1_0$
$1,21\cdot10^{-6}$)	$0,15_2$	$1,59\cdot10^{-2}$	$3,2_0$	$1,67\cdot10^{-2}$	$3,3_0$
$1,78\cdot10^{-6}$)	$0,20_8$	$1,73\cdot10^{-2}$	$3,2_4$	$2,28\cdot10^{-2}$	$3,5_1$
$2,92\cdot10^{-6}$)	$0,25_8$	$2,38\cdot10^{-2}$	$3,4_9$	$2,63\cdot10^{-2}$	$3,5_1$
$4,49\cdot10^{-6}$)	$0,31_2$	$2,66\cdot10^{-2}$	$3,5_9$	$3,38\cdot10^{-2}$	$3,7_7$
$5,72\cdot10^{-6}$)	$0,36_5$	$3,54\cdot10^{-2}$	$3,7_1$	$3,98\cdot10^{-2}$	$3,7_9$
$6,20\cdot10^{-6}$)	$0,37_5$	$3,58\cdot10^{-2}$	$3,7_1$	$4,75\cdot10^{-2}$	$4,0_4$
$9,61\cdot10^{-6}$)	$0,45_5$	$5,33\cdot10^{-2}$	$4,0_2$	$6,75\cdot10^{-2}$	$4,1$[illegible]
$1,45\cdot10^{-5}$)	$0,54_7$	$5,38\cdot10^{-2}$	$4,1_1$	$8,03\cdot10^{-2}$	$4,4_9$
$1,93\cdot10^{-5}$)	$0,61_2$	$7,48\cdot10^{-2}$	$4,2_8$	$9,50\cdot10^{-2}$	$4,7_5$
$2,45\cdot10^{-5}$)	$0,68_8$	$7,95\cdot10^{-2}$	$4,4_0$	0,129	$4,7_1$
$3,37\cdot10^{-5}$)	$0,76_6$	$9,34\cdot10^{-2}$	$4,4_8$	0,137	$5,0_8$
$3,42\cdot10^{-5}$)	$0,80_0$	0,103	$4,6_7$	0,141	$5,1_7$
$5,67\cdot10^{-5}$)	$0,88_5$	0,118	$4,7_9$	0,184	$5,5_2$
$6,97\cdot10^{-5}$)	$0,89_6$	0,152	$5,1_4$	0,198	$5,6_3$
$1,35\cdot10^{-4}$	$1,16_8$	0,180	$5,5_5$	0,241	$6,0_9$
$1,98\cdot10^{-4}$	$1,28_7$	0,201	$5,5_4$	0,271	$6,5_9$
$2,63\cdot10^{-4}$	$1,34_4$	0,205	$5,4_4$	0,309	$6,7_6$
$2,88\cdot10^{-4}$	$1,37_6$	0,215	$5,6_4$	0,311	$6,4_7$
$6,02\cdot10^{-4}$	$1,62_3$	0,240	$5,9_1$	0,350	$6,7_9$
$6,54\cdot10^{-4}$	$1,70_8$	0,274	$6,1_5$	0,394	$7,1_4$
$1,05\cdot10^{-3}$	$1,92_3$	0,323	$6,5_5$	0,454	$7,6_7$
$1,49\cdot10^{-3}$	$2,04_9$	0,376	$6,9_2$		
$1,53\cdot10^{-3}$	$2,06_8$	0,383	$6,9_2$		
$2,30\cdot10^{-3}$	$2,28_5$	0,426	$7,4_3$		
$5,26\cdot10^{-3}$	$2,69_3$	0,478	$8,0_3$		
$0,58\cdot10^{-2}$	$2,68_6$	0,489	$8,1_9$		
		0,575	$9,2_6$		

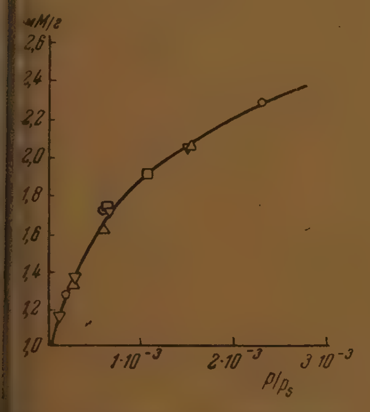


Рис. 6. Изотерма адсорбции паров азота в интервале p/p_s от 0 до $3\cdot10^{-3}$

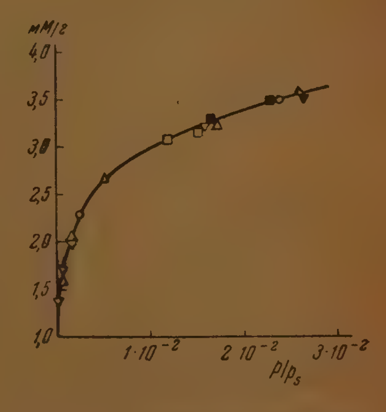


Рис. 7. Изотерма адсорбции паров азота в интервале p/p_s от 0 до $3\cdot10^{-2}$

…ях (температура и степень откачки), хорошо сходятся между собою как …и сорбционных, так и при десорбционных измерениях.

Обсуждение результатов

Уравнение изотермы

Исследуя адсорбцию азота при низких давлениях, мы обнаружи[ли] крайне замедленное установление равновесия. Приходилось при каж[дом] измерении выдерживать систему по 10 час. Если этого не делать, то по[лу]чается кажущаяся пропорциональность между адсорбцией и давлени[ем,]

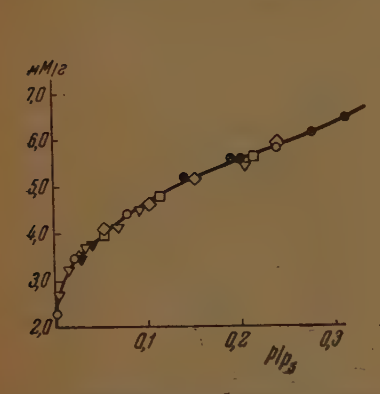


Рис. 8. Изотерма адсорбции паров азота в интервале p/p_s от 0 до 0,3

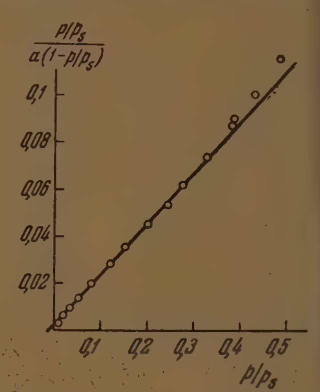


Рис. 9. Изотерма адсорбции паров азо[та] в координатах уравнения Брунауэр[а,] Эммета и Теллера

отмеченная в ряде работ [12—14] («область Генри»). Столь резкие отклон[е]ния могут быть связаны с заполнением при низких давлениях особо акти[в]ных неоднородных мест на поверхности и неизбежно присутствующих хот[я] бы в малом количестве тонких пор*.

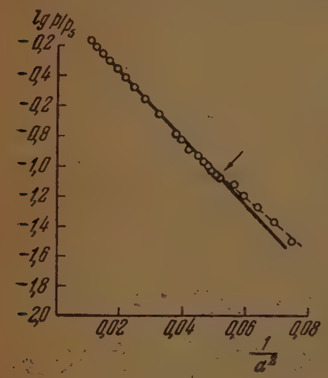


Рис. 10. Изотерма адсорбции паров азота в координатах уравнения Гаркинса и Юра

Изотерма подчиняется уравнениям Бру[]науера, Эмметта и Теллера, однако тольк[о] в узкой области величин относительны[х] давлений p/p_s от 0,035 до 0,33 и адсорбиро[]ванных количеств a от 3,7 до 6,7 мМ/[г] (рис. 9). Уравнение Гаркинса и Юра [15] охватывает интервал значений p/p_s от 0,07 до 0,58 и a от 4,35 до 9,2 мМ/г (рис. 10). Одновременное выполнение этих двух урав[]нений, основанных на совершенно различ[]ных допущениях, связано, как было отме[]чено [16], с большими значениями констан[]ты C в первом из этих уравнений, котора[я] в нашем случае равняется 70.

Хорошая применимость уравнений Бру[]науера, Эмметта и Теллера и Гаркинса [и] Юра была нами использована для определе[]ния удельной поверхности силикагеля пред[]ложенными этими авторами методами. Вели[]чина площади, занимаемой молекулой азота в конденсированном мономо[]лекулярном слое, нужная для расчета по первому методу, была принят[а] равной 16,2 Å² [7], а коэффициент Гаркинса и Юра был принят равны[м]

* Исправление величин малых давлений на капиллярный эффект, вызванны[й] разностью температур, приводит к еще более резкому искривлению изотермы.

[15]. Результаты вычислений удельной поверхности приведены в . 2.

Таблица 2

Результаты определения удельной поверхности силикагеля из изотермы адсорбции паров азота различными методами

Способ расчета	Удельная поверхность м²/г
По уравнению Брунауера, Эмметта, Теллера	440
По уравнению Гаркинса, Юра . . .	430
По началу выполнения уравнения Гаркинса и Юра в расчете на плотный монослой [17] (на рис. 10 отмечено стрелочкой).	425

Для исследования начальной круто поднимающейся части изотермы, ветствующей мономолекулярной адсорбции, были использованы уравия Лэнгмюра, Вильямса* и Фрейндлиха, а также недавно опубликоые уравнения М. М. Дубинина и Л. В. Радушкевича [18, 19].

Первые три уравнения оказались неприменимыми. Лучшие результаты учились при применении уравнения М. М. Дубинина и Л. В. Радушке а в той его форме, которая была использована ими для изотерм адсорб паров на тонкопористых активных углях. Это уравнение имеет вид:

$$a = \frac{w_0}{v_m} \exp\left[- B\frac{T^2}{\beta^2}\left(\lg\frac{p_s}{p}\right)^2\right], \tag{1}$$

w_0 — константа, представляющая адсорбционный объем адсорбента, · молярный объем жидкости, пары которой адсорбируются, B — конта, характерная для адсорбента, а β – коэффициент аффинности хатеристических кривых.

Это уравнение можно написать иначе в форме

$$\frac{av_m}{w_0} = \exp\left[-k\left(RT\ln\frac{p_s}{p}\right)^2\right]. \tag{2}$$

Удобно также его представить в виде

$$\theta_v = e^{-kA_a^2}, \tag{3}$$

θ_v — объемная доля заполнения адсорбционного пространства, а A_a — фференциальная работа адсорбции.

Очевидно, что в диаграмме $\lg a$; $(\lg p/p_s)^2$ уравнение М. М. Дубинина и В. Радушкевича дает прямую линию. На рис. 11 изотерма адсорбции ров азота на силикагеле изображена в этих координатах. Участок изомы, на котором сказывается эффект капилляра при низких давлениях, мечен пунктиром. Стрелочками указаны соответствующие доли заполнея поверхности по концам прямолинейного участка графика изотермы. рисунка видно, что уравнение М. М. Дубинина и Л. В. Радушкевича овлетворительно передает изотерму адсорбции паров азота на силика-

---

* Уравнение Вильямса хорошо описывает изотерму адсорбции на силикагеле паз метилового спирта, молекулы которого обладают большим постоянным диполь-м моментом [20].

геле в широком интервале степеней заполнения его поверхности (приб-зительно от 20 до 90%).

Таким образом, уравнение характеристической кривой (1) — (3) вып-няется не только для адсорбции паров на активных углях, но и для адсо-ции паров азота на силикагеле*. За исключением начального учас-(до 20% покрытия поверхности) адсорбция в мономолекулярной обла-подчиняется уравнениям (1)—(3) М. М. Дубинина и Л. В. Радушкеви-а в области конденсированного слоя — уравнению Гаркинса и Ю-Этими двумя уравнениями практически полностью описывается изот-ма адсорбции паров азота во всем изученном интервале p/p_s (от 6 · 1-до 0,5).

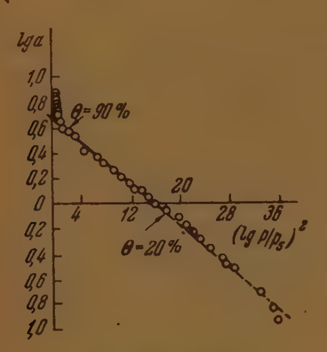


Рис. 11. Изотерма адсорбции паров азота в координатах уравнения М. М. Дубинина и Л. В. Радушкевича

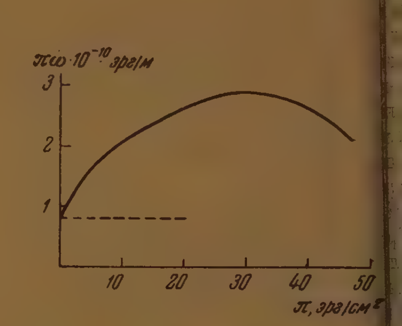


Рис. 12. Кривая зависимости πω от π

Состояние адсорбированного слоя азота на силикагеле при —195,7°

Для того чтобы представить себе состояние адсорбированного слоя, м-определили величины $s\pi = s(\sigma_1 - \sigma)$ и величины $\pi\omega = \frac{s\pi}{a}$, описанным р-нее графическим способом [20]. Здесь π — поверхностное давлен-пленки, равное изменению поверхностного натяжения у поверхнос-раздела от величины σ_1 (адсорбент — вакуум) до σ (адсорбент — пар); ω вы-ражает площадь, приходящуюся на одну молекулу в поверхностном сло-

На рис. 12 представлена соответствующая кривая, выражающая за-висимость $\pi\omega$ от π. Эта кривая не имеет прямолинейного участка; следо-вательно, уравнение Фольмера-Грегга [21]

$$\pi(\omega - \omega_0) = RT \quad (4$$

в этом случае не применимо. Следуя эмпирическому методу Грегга [21] по вершине кривой рис. 12 можно определить величину емкости мономоле-кулярного слоя $a_m = 4{,}1$ мМ/г, что при $\omega_0 = 16{,}2$ Å^2 дает для удельной по-верхности 400 м²/г; эта величина очень близка к удельной поверхности силикагеля, оцененной другими методами (табл. 2), что говорит в пользу эмпирического метода Грегга, являющегося все же весьма приближенным

* Для этого крупнопористого образца. В случае гидрофильных адсорбентов форма уравнения М. М. Дубинина и Л. В. Радушкевича, т. е. показатель степени при A_a (3) быть может и не находится в простой связи с их структурным типом.

а рис. 13 изображена зависимость π от ω для реального и идеального ıя.

области конденсированного слоя применимо, как мы видели и из 10, уравнение Гаркинса и Юра, соответствующее линейному уравне- состояния

$$\pi = \alpha - \beta\omega, \tag{5}$$

тором α и β — константы. Это уравнение справедливо в интервале от 4,35 мМ/г, ω = 16—17 Å², т. е. от точки завершения образования ного мономолекулярного слоя, вплоть до a = 9,2 мМ/г, ω = 7—8 Å². едняя величина вдвое меньше величины ω_0 = 16,2 Å², соответствую- нормальной жидкости. Так вряд ли допустимо считать, дсорбированная пленка сжата е по сравнению с состоянием ной жидкости, то отсюда сле- , что в области линейной за- мости π от ω (5), эквивалент- уравнению изотермы Гаркинса Эра, происходит утолщение рбированного слоя азота до молекулярного. На это обстоя- ство не было обращено внима- при применении уравнения кинса и Юра к адсорбции на дых телах. Таким образом, мы м здесь дело не со сжатием денсированного слоя или, вер- не только с его сжатием, но олимолекулярной адсорбцией. внение (5) в случае адсорбции ов низкомолекулярных веществ вердых поверхностях должно учить иную интерпретацию, в случае сжатия пленок не- воримых поверхностно-актив- веществ на воде, откуда оно о заимствовано Гаркинсом и а [22].

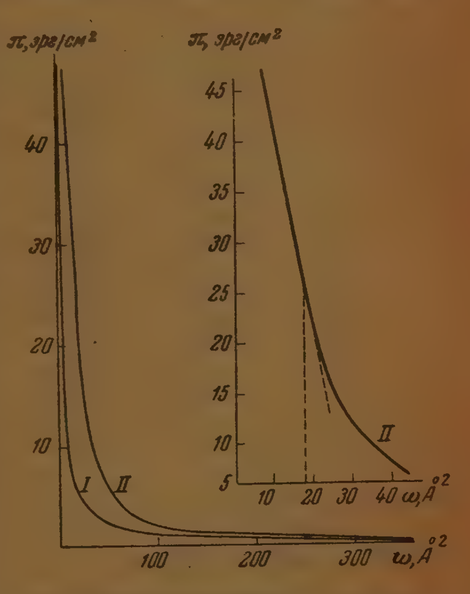


Рис. 13. Кривые зависимости поверхностного давления π от площади, приходящейся на одну молекулу ω. Кривая *I* построена по уравнению для идеального газа, кривая *II* построена по опытным данным

Уравнения М. М. Дубинина и В. Радушкевича (1) — (3) пока еще не нашли простого отображения уравнении состояния адсорбированного вещества. Возможно, что ерпретация уравнений М. М. Дубинина и Л. В. Радушкевича, очки зрения состояния мономолекулярной пленки, также представит ерес.

Авторы выражают благодарность проф. Б. В. Ильину за поддержку й работы.

Выводы

1. Исследована адсорбция паров азота при температуре его кипения на юродно крупнопористом силикагеле в интервале относительных давле- й от 10^{-6} до 0,5.

2. Изотерма адсорбции хорошо воспроизводима во всей области. При ных давлениях равновесие достигается весьма медленно. Прямолиней- й «области Генри» не найдено.

3. Различные методы определения удельной поверхности дали близ-сходящиеся результаты.

4. В интервале заполнения поверхности от 20 до 90% хорошо оправдывается первое уравнение М. М. Дубинина и Л. В. Радушкевича. При более высоких заполнениях изотерма хорошо описывается уравнением Гаркинса и Юра; при этом происходит образование второго слоя адсорбированных молекул азота.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Лаборатория поверхностных явлений
института физики

Поступила
13. VI. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Brunauer, P. H. Emmett, Journ. Am. Chem. Soc., **59**, 2682, 19
2. R. T. Davis, T. W. de Witt, P. H. Emmett, Journ. Phys. C Chem., **51**, 1232, 1947.
3. J. Kirschbaum, R. K. Grover, Journ. Am Chem. Soc., **70**, 1282, 19
4. L. G. Joyner, E. B. Weinberger, C. W. Monthomery, Jou Am. Chem. Soc., **67**, 2182, 1945.
5. L. F. Gleysteen, V. R. Deitz, Journ. Research Nat. Bur. Standards, 285, 1945.
6. D. M. Gans, U. S. Brooks, G. E. Boyd, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 396, 1942.
7. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Journ. Am. Chem. So **60**, 306, 1938.
8. А. В. Киселев, Журн. физ. хим., **23**, 452, 1949.
9. А. В. Киселев, Вестн. МГУ, № 11, 111, 1949.
10. А. В. Киселев, Коллоидн. журн., **2**, 17, 1936.
11. А. В. Киселев, И. А. Вормс, В. В. Киселева, В. Н. Корн ухова, Н. А. Штоквиш, Журн. физ. хим., **19**, 83, 1945.
12. A. Magnus, H. Giebenhain, Z. phys. Chem., **A 143**, 265, 1929.
13. A. Magnus, A. Müller, Z. phys. Chem., **A 148**, 241, 1930.
14. A. Magnus, R. Keiffer, Z. anorg. allg. Chem. **179**, 215, 1929.
15. W. D. Harkins, G. Jura, Journ. Am. Chem. Soc., **66**, 1362, 1944.
16. W. D. Harkins, G. Jura, Journ. Chem. Phys., **13**, 449, 1945.
17. А. В. Киселев, Успехи химии, **14**, 367, 1945.
18. М. М. Дубинин, Л. В. Радушкевич, ДАН, **60**, 331, 1947.
19. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Л. В. Радушкевич, Жур физ. хим., **21**, 1351, 1947.
20. А. В. Киселев, Н. Н. Микос, М. А. Романчук, К. Д. Щерб кова, Журн. физ. хим., **21**, 1223, 1947.
21. S. S. Gregg, Journ. Chem. Soc. **1942**, 697.
22. W. D. Harkins, G. Jura, Journ. Chem. Phys., **11**, 430, 1943.

Примечание при корректуре. Со времени сдачи этой работы в печа вышли следующие наши работы по адсорбции паров и растворенных веществ силикагеле: ДАН, **76**, 85, 1951; **77**, 625, 1951; **77**, 77, 1951; **77**, 1047, 1951.

МЕТОД ПРЕДЕЛЬНЫХ ТЕПЛОТ

I. ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ СЕРНИСТОГО ЖЕЛЕЗА

А. Ф. Капустинский и Ю. М. Голутвин

При взаимодействии железа с серой образуется несколько сульфидов: , Fe_2S_3, FeS_2 и ряд фаз переменного состава с ограниченной протяжен-тью (Fe и S в FeS, FeS в FeS_2, FeS_2 в FeS и S в FeS_2) [1].

Термохимически достаточно полно изучены только FeS и FeS_2. В осо-ности многочисленны исследования по FeS, согласно которым $\Delta H^\circ_{298,1}$ варьирует от —18,8 до —25,5 ккал/моль. Тщательный анализ этих ичин приводит к $\Delta H^\circ_{298,1} = -22{,}8$ ккал/ моль, рекомендованной как ндартное значение в критической сводке Э. В. Брицке и А. Ф. Капу-нского с сотрудниками [2]. Хотя эта величина благодаря многочислен-ти работ, использующих различные методики, установлена достаточно ежно, обращает на себя внимание значительность расхождений между ерениями различных авторов, что уже неоднократно отмечалось в ли-атуре [3].

Наиболее достоверными следует считать данные, полученные путем ямого измерения теплового эффекта взаимодействия железа с серой в бе, с последующим определением количества прореагировавшей серы тнесением результатов к молю сульфидной серы (Цоймер и Рот [4], Ф. Капустинский и И. А. Коршунов [5]). Однако и здесь, не говоря е о результатах более ранних прямых определений, не сопровождаю-хся анализом продуктов реакции, расхождения довольно значительны.

Наблюдающиеся расхождения становятся понятными, если учесть зможность образования при прямом синтезе сразу нескольких сульфи-з, тем более что весьма сложное полное исследование фазового состава одуктов реакции не производилось ни в одной из описанных в литера-ре калориметрических работ по FeS.

В настоящей работе мы поставили своей целью путем прямых измере-й в бомбе теплот реакций смесей серы и железа различного стехиомет-ческого состава получить теплоту образования FeS, свободную от побоч-х эффектов. В результате нам удалось развить новый метод определения плот образования сульфидов, учитывающий сложность протекающих бомбе процессов. Этот метод, названный нами методом «предельных теп-т» и проверенный в данной работе на сульфиде железа, был применен дальнейшем к целому ряду других сложных объектов.

Прежде чем излагать его характерные черты, опишем примененную ми калориметрическую установку, технику экспериментирования и не-средственные результаты измерений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применявшаяся нами калориметрическая установка изображена на с. 1.

Внутри шкафа *1* со стеклянными стенками, одна из которых открыва-сь и служила дверцей, помещался прямоугольный бак *2*, вмещающий коло 60 л воды и служивший изотермической оболочкой калориметра.

При помощи толуолового спирального терморегулятора *3*, соединенн с электронным реле (не показанным на схеме), управляющим электри ским нагревателем *4* в сочетании с мощной пропеллерной мешалкої приводимой в движе электромотором (для в вода, соединяющего мо с мешалкой, в деревян боковой перекладине ш фа проделаны два небо шие отверстия), темпе тура воды в оболочке п держивалась постоян с точностью ± 0,003°.

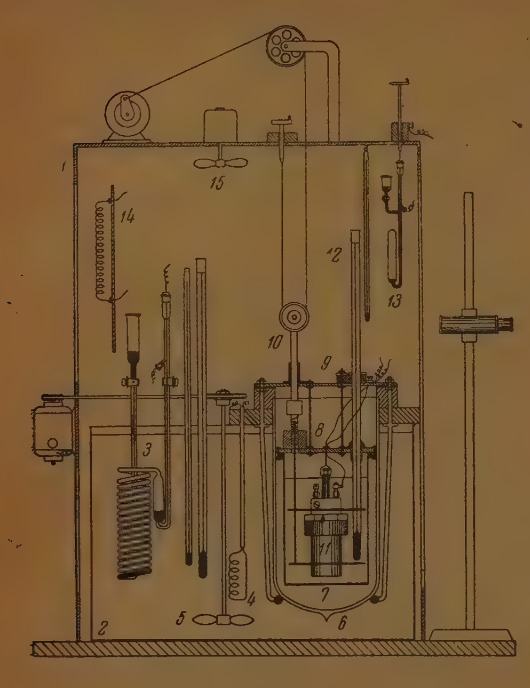


Рис. 1

Во всех опытах тем ратура оболочки подд живалась равной 25° В термостате, на достат ном расстоянии от стен обеспечивающем хорош циркуляцию воды, на дился посеребренный со Дьюара *6*, внутрь котор помещался тонкостен бронзовый калоримет ческий стакан *7*, емкост около 1 л, содержащ 870 г воды и крепивши к нижней крышке кало метра *8* из пластмас соединенной, в свою о редь, с верхней крыш *9*, опиравшейся на подст ку, в которой был укр лен сосуд Дьюара.

Сквозь крышки проходил шток *10* возвратно-поступательной мешал Мешалка состояла из двух подковообразных латунных лопастей с отв стиями, укрепленных одна над другой на стержне, термически изоли ванном от штока. Мешалка приводилась в движение электромотор снабженным регулятором скорости, и совершала 105 качаний в мину К нижней крышке *8* подвешивалась на подводящих ток проводах мик бомба Бертло — Рота *11* с внутренним объемом 25 мл, изготовленная из ржавеющей стали V-2A.

Отсчеты температуры в калориметре производились с точност ±0,001° через каждые 30 сек. при помощи термометра Бекмана *12* с делен ями в 0,01°, снабженного паспортом ВИМС, и катетометра, установленно снаружи шкафа, при постукивании термометра при помощи соответству щего устройства.

Для того чтобы устранить влияние колебаний температуры воздуха в помещени где находился калориметр, воздух внутри шкафа термостатировался с точност ±0,1°. Термостатирование осуществлялось при помощи толуолового терморегул тора *13*, управляемого снаружи шкафа, реле (не показанного на схеме), электри ского нагревателя воздуха *14*, помещенного за экраном, и вентилятора *15*

Поскольку термостатирование водяной рубашки осуществлялось со значител большей точностью (± 0,003°), чем воздуха (±0,1°), то для обеспечения нормально термостатирования водяной оболочки температура воздуха поддерживалась на град ниже, чем в оболочке, т. е. 24° С. В летние месяцы применялось охлаждение возду внутри шкафа змеевиками с протекающей по ним холодной водой (на схеме за не статком места не показаны), что позволяло термостатирующему устройству поддерж вать необходимую температуру воздуха в 24° С.

Водяной эквивалент калориметра определялся как по теплоте сгорания бензойной кислоты, так и электрическим методом. Для сожжения в бомбе применялся свежеогнанный препарат бензойной кислоты с температурой плавления (в капилляре) 3° С, полученный трехкратной перекристаллизацией из горячей воды реактивной зойной кислоты, с последующей возгонкой и окончательным высушиванием при °С.

В методике сожжения бензойной кислоты в бомбе калориметра были учтены укания для точной калориметрии в бомбе Уошборна [6] и Джессупа и Грина [7]. В соответствии с последними двумя авторами теплота сгорания полученной нами бензойкислоты в сжатом до 30 атм кислороде при 25° С была принята равной 26 440 дж 7,8 кал) на 1 г. Зажигание таблеток производилось при помощи платиновой прочки, накаливаемой электрическим током, и хлопчатобумажной нити, запрессованв таблетку. В результате калибрации по эталону тепловое значение калориметра устой бомбой, содержащего 870,0 г воды, оказалось равным 993,7±7,0 (±0,7%) л/град (среднее из 5 опытов).

Употреблявшиеся при калибрации по электрическому методу делитель напряже-, стандартное сопротивление и элемент Вестона были проверены ВИМС. Потенметр «П-4» позволял производить отсчеты с точностью ±0,2 mV. Измерение вреи прохождения тока производилось выверенным секундомером, сблокированным стройством, включающим и выключающим ток с точностью до 0,1 сек. Приборы тировались по обычной схеме [8].

Полученное электрическим способом тепловое значение системы составило ,4±7,7 (±0,8%)ккал/град (среднее из 13 опытов).

В качестве окончательного значения было принято среднее из всех 18 опытов карации по эталону и электрическому методу, равное 992,0±7,5 (±0,76%) л/град. При проведении опытов каждый раз учитывалась теплоемкость содержимого бы, определявшаяся расчетом.

Зажигание смесей серы и железа в бомбе производилось при помощи спирали из ьной проволоки диаметром 0,2 мм и сопротивлением около 7Ω/м, мгновенно перевшей при включении переменного тока напряжением 120V. Для измерения теплоажигания последовательно с калориметрической бомбой в цепь включался простейкалориметр сравнения, состоявший из пробирки, в которую был погружен термор с делениями в 0,2°, окруженный на некотором расстоянии константановой провоой (диаметр 0,25 мм, длина 115 см и сопротивление 10Ω), изолированной тонкой пчатобумажной обмоткой, пропитанной бакелитовым лаком. Пробирка со ртутью а помещена для уменьшения теплообмена в другую, бо́льшую по размерам, посеренную снаружи и, наконец, в посеребренный изнутри наружный сосуд, вмонтианный в подставку.

Для искрогашения при перегорании зажигающей проволочки параллельно бомбе ючался станиолевый конденсатор емкостью в 1μF.

При включении тока, зажигающая проволочка за время τ нагреваетот 25° (температура калориметра) до температуры, приблизительно зной температуре плавления, и перегорает.

Если сопротивление проволочки в холодном состоянии обозначить r_0, ее эффективное сопротивление во время зажигания можно получить ножением на некоторый коэффициент, являющийся функцией темпеуры проволочки, которая, в свою очередь, учитывая быстроту нагрева, опорциональна количеству тепла, выделяющемуся на единицу длины оволочки, т. е. $I^2\tau$, где I — сила тока.

Таким образом, для теплоты, выделяемой электрическим током при загании реакционной смеси, мы можем написать:

$$Q_{\text{заж}} = 0{,}24\, I^2 \tau r_0 f(I^2\tau). \tag{1}$$

Количество тепла, выделяющееся во вспомогательном калориметре теплоемкостью C, равно:

$$Q_{\text{всп}} = C\Delta T = 0{,}24\, I^2 \tau R_0; \tag{2}$$

е ΔT — подъем температуры во вспомогательном калориметре и R_0 — стоянное сопротивление вспомогательного калориметра, принимаемое зависящим от изменения температуры в интервале нескольких градусов.

Подставляя в уравнение (1) значение $I\tau$, взятое из (2), получаем

$$Q_{\text{заж}} = k\Delta T r_0 f(\Delta T), \tag{3}$$

е k — константа.

Принимая во внимание то обстоятельство, что зажигающая про лочка перегорает при примерно всегда одной и той же температуре, бл кой к температуре плавления, следует заключить, что коэффициент эфф тивного сопротивления будет сра тельно мало меняться от опыта к опы и окончательно написать уравнение в более простом виде:

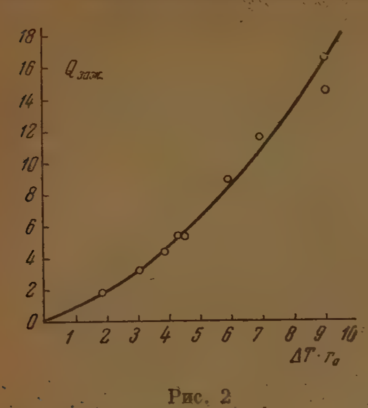


Рис. 2

$$Q_{заж} = \varphi\,(\Delta T r_0).$$

На основании измерений подъ температуры в основном и вспом тельном калориметрах, определяв гося в обоих случаях графическим строением, при пережигании проволо с известным r_0 в кварцевом песке смеси уже готового сульфида желез железным порошком, при наполне бомбы азотом или водородом (атмосф ное давление) была построена г фическая зависимость $Q_{заж}$ от $\Delta T r_0$, изображенная на рис. 2 и исполь ванная в дальнейшем в качестве калибровочной кривой для опреде ния $Q_{заж}$ (результаты измерений в табл. 1).

Таблица 1

$Q_{заж}$ кал	$r_0 \Omega$	$\Delta T°$	$\Delta T r_0$	Наполнение бомбы	
4,27	0,665	5,85	3,89	FeS+Fe	N_2
9,13	0,960	6,10	5,83	То же	То же
2,00	0,300	6,14	1,84	» »	» »
5,35	0,757	6,25	4,65	» »	» »
3,18	0,498	6,17	3,08	» »	» »
5,56	0,620	6,80	4,22	SiO_2	H_2
11,73	1,140	6,05	6,90	То же	То же
14,40	1,560	5,86	9,15	» »	» »
16,60	1,620	5,60	9,06	» »	N_2

Менее успешной оказалась попытка замены вспомогательного калориметра ампе метром тепловой системы (с удлиняющейся нитью), работающим при измерении мгн венных импульсов тока в условиях, близких к адиабатическим.

В этом случае был получен значительно больший разброс точек на графике, заст вивший нас предпочесть способ вспомогательного калориметра. Исходные препара получались следующим образом. Природная сера в виде крупных прозрачных криста лов перегонялась, обрабатывалась NH_4OH, перекристаллизовывалась из CS_2 и тон измельчалась растиранием в агатовой ступке.

Порошок чистого железа готовился восстановлением водородом по способу, оп санному Капустинским и Коршуновым [5]. Полученное железо содержало 99,79 Fe, согласно весовым, и 100,18% Fe, согласно перманганатометрическим определ ниям, что, очевидно, обусловливалось наличием невыгоревших при пр каливании оксалата частиц угля. Качественные испытания показали отсутстви посторонних примесей. Наличие же следов невосстановившейся окиси железа следов углерода не могло повлиять на точность работы.

Корундизовый тигель, содержащий смесь отвешенных количеств серы и желе и окруженный плотно прилегающим алюминиевым чехлом, способствовавшим выра ниванию температуры, помещался в съемное кольцо, соединенное с крышкой бомб к токоподводящим стержням которой заранее прикреплялась зажигающая стал ная проволочка. Бомба завинчивалась, продувалась и наполнялась азотом по атмосферным давлением и вставлялась в стакан калориметра, содержавший 870,0 воды при температуре на 0,5—1° ниже температуры термического равновесия.

Через 4—6 час. работы калориметра, после выравнивания температуры отдельных частей и установления равномерного хода, включался рубильник зажигающего ройства и каждые $^1/_2$ мин. параллельно с отсчетом температуры по калориметрикому термометру отмечалась температура вспомогательного калориметра. Поправка радиацию в главном калориметре вычислялась по Реньо—Пфаундлеру—Усову [9].

По окончании опыта металлоподобный продукт реакции подвергался ализу на содержание сульфидной серы в приборе, изображенном на . 3. Бутыль анализатора *A* емкостью около 1,5 л с находящимся в ней тиглем с сульфидом при помощи кранов *1* и *2* попеременно откачивалась масляным насосом и наполнялась чистым и сухим водородом.

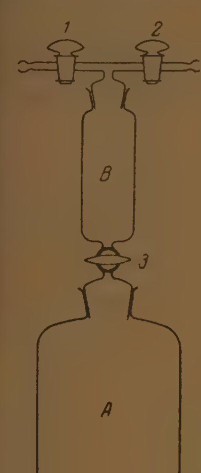


Рис. 3

Рис. 4

осле двух-, трехкратного повторения этой операции прибор откачивался ончательно, и кран *3* перекрывался.

В делительную воронку *B* наливалось 100—150 мл горячей разбавлений 1 : 1 соляной кислоты, которая при помощи крана *3* переводилась в суд *A*.

Для ускорения разложения сульфида прибор нагревался на водяной не. По окончании разложения внутрь прибора через воронку и кран *3* одилось отмеренное количество титрованного 0,1 *N* раствора иода, быток которого после открывания прибора оттитровывался тиосульгтом. По количеству иода, прореагировавшего с сероводородом, определилось количество образовавшейся сульфидной серы.

Результаты произведенных таким образом измерений сведены в табл. 2.

Метод «предельных теплот» и теплота образования FeS

Учитывая сложность протекающих в бомбе процессов, мы разработали ля интерпретации полученных в настоящей работе экспериментальных нных метод, названный нами методом «предельных теплот» по аналогии наиболее точным методом определения молекулярных весов — методом предельных плотностей». Обоснование предлагаемого термина вытекает з излагаемого ниже описания. Сущность метода поясним при помощи ис. 4.

Для построения этого графика наряду с вышеупомянутым стандарэм для FeS мы использовали следующие значения теплот образования ульфидов. Наиболее поздние определения теплот горения в бомбе для ирита и марказита, произведенные А. А. Байковым и Бартновским [10],

С. В. Липиным, И. Н. Усковым и В. Р. Клокман [3], и вычисления Кел [11], основанные на данных различных авторов по равновесию диссоциации пирита, приводят к следующим усредненным значениям ΔH°_{29} — 39±2 ккал/моль для пирита и —34 ± 3 ккал/ моль для марказита.

Латимер [12], исходя из грубых электрохимических определений Ел нека и Гордона [13] для полученного в водных растворах Fe_2S_3, дал пр ближенную оценку свободной энергии образования этого соединени Отсюда мы оценили $\Delta H^{\circ}_{298,1}$, Fe_2S_3 равной —57 ккал/моль (2). При помо этих данных мы вычислили теплоты образования из элементов на грам атом общего количества серы ($Q_{(S''+S^\circ)}$) и на грамматом сульфидной серы (Q для смесей, которые могут получиться в качестве конечных продукт взаимодействия элементарных S и Fe.

Полученные значения $Q_{(S''+S^\circ)}$ и $Q_{S''}$ отложены на рис. 4 соответствен против значений $\frac{S''}{S''+S^\circ}$ и $\frac{S^\circ}{S''}$ для этих смесей.

При этом мы пользовались не истинными значениями $\frac{S''}{S''+S^\circ}$ и $\frac{S^\circ}{S''}$, а тем которые должны были бы получиться при анализе смеси данного состав способом, описанным в экспериментальной части настоящей работы. В с ответствии с этим мы понимали под сульфидной серой серу, выделяющую в виде H_2S при разложении данного продукта соляной кислотой, а под S всю остальную серу. Так, например, для чистого FeS_2, не разлагающего соляной кислотой, кажущиеся значения $\frac{S''}{S''+S^\circ}$ и $\frac{S^\circ}{S''}$ должны быть соотве ственно равны 0 и ∞.

Путем вывода уравнений вида

$$Q_{(S''+S^\circ)} = f\left(\frac{S''}{S''+S^\circ}\right) \text{ и } Q_{S''} = f\left(\frac{S^\circ}{S''}\right)$$

для тепловых балансов процессов взаимодействия серы с железом, пр водящих к образованию различных конечных продуктов, нетрудно уб диться в том, что нанесенные на рис. 4 линии действительно должн быть прямыми.

Кроме бинарных смесей компонентов диаграммы, которым отвечаю эти прямые, при реакции серы с железом могут образоваться и более слож ные смеси, в самом общем случае состоящие из всех известных конечны продуктов этого взаимодействия.

Однако для всех этих случаев возможные значения $Q_{(S''+S^\circ)}$ и $Q_{S''}$ должн лежать внутри области, ограниченной линиями процессов с максимал ной и минимальной энергиями (жирные линии на рис. 4), сходящимис в точке диаграммы, отвечающей образованию чистого FeS. Такими погра ничными линиями являются FeS—FeS_2 (пирит) и FeS — элементарна сера.

Таким образом, если выполнить указанное построение, использу достаточно большое число непосредственных опытных данных, то могу получиться диаграммы следующих видов.

В случае равной вероятности образования всех конечных продуктов отсутствия какой-либо правильности в их количественном распределени на графике должны получиться секторы точек прямолинейные, образующи которых сходятся на оси ординат в точке, отвечающей теплоте образова ния FeS $\left(\frac{S''}{S''+S^\circ}=1 \text{ и } \frac{S^\circ}{S''}=0\right)$.

Правильное проведение пограничных образующих значительно облег чается тем, что значения $Q_{(S''+S^\circ)}$ на одной половине графика не могу быть больше, а значения $Q_{S''}$ на другой — меньше теплоты образовани FeS.

Если же будет существовать какая-либо правильность в количествен ном распределении конечных продуктов или будут образовываться смес

Константа Ньютона за 1/2 мин.	Подъем температуры с поправкой на радиацию	Водяное число калориметра	Всего выделилось тепла в кал.	Поправка на теплоту зажигания смеси	Теплота реакции серы с железом в кал. (q)	Взято грамм		Атомный состав исходной смеси $\frac{S}{Fe}$	Образовалось сульфидной серы в граммах (S'')	Осталось в тигле несульфидной серы ($S°$)	$\frac{S°}{S''}$	$\frac{S''}{S''+S°}$	$Q_{(S''+S°)} = \frac{q \cdot 32{,}06}{(S''+S°) \cdot 1000}$ в $\frac{ккал}{моль}$	$Q_{S''} = \frac{q \cdot 32{,}06}{S'' \cdot 1000}$ в $\frac{ккал}{моль}$
						Fe	S							
—0,00070	0,431°	993,7	428,3	3,8	424,5	1,0920	0,6031	0,96	0,5749	0,0282	0,0490	0,9532	22,57	23,67
—0,00128	0,453°	993,7	450,2	3,2	447,0	1,1033	0,6470	1,02	0,5882	0,0588	0,1000	0,9091	22,15	24,36
—0,00020	0,428°	993,7	425,3	2,7	422,6	1,1151	0,6021	0,94	0,5611	0,0410	0,0731	0,9319	22,50	24,15
—0,00146	0,416°	993,7	413,4	2,3	411,1	1,1312	0,5790	0,89	0,5590	0,0200	0,0358	0,9654	22,76	23,58
—0,00127	0,374°	993,5	371,6	1,9	369,7	1,1282	0,4807	0,74	0,4621	0,0186	0,0402	0,9613	24,66	25,65
—0,00065	0,348°	993,5	345,7	1,8	343,9	1,1074	0,4513	0,71	0,4409	0,0104	0,0236	0,9770	24,43	25,01
—0,00060	0,322°	993,5	319,9	4,0[1]	315,9	1,1994	0,4152	0,60	0,4051	0,0101	0,0249	0,9757	24,39	25,00
—0,00114	0,452°	993,6	449,1	4,6[2]	444,5	1,1192	0,6248	0,97	0,5974	0,0274	0,0459	0,9562	22,81	23,85
—0,00043	0,505°	993,6	501,8	1,8	500,0	1,1223	0,8101	1,26	0,6006	0,1528[3]	0,2544	0,7972	21,28	26,69
—0,00103	0,505°	993,6	501,8	1,8	500,0	1,1304	0,7821	1,21	0,6150	0,1188[4]	0,1932	0,8381	21,84	26,06
—0,00080	0,388°	993,5	385,5	2,0	383,5	1,1338	0,5121	0,79	0,5004	0,0117	0,0234	0,9772	24,01	24,57
—0,00117	0,370°	993,5	367,6	2,3	365,3	1,1270	0,4832	0,74	0,4684	0,0148	0,0316	0,9694	24,24	25,00
—0,00070	0,300°	993,5	298,0	2,1	295,9	1,1303	0,3966	0,61	0,3930	0,0036	0,0092	0,9909	23,92	24,14
—0,00056	0,385°	993,5	382,5	2,7	379,8	1,1318	0,5040	0,78	0,4925	0,0090[5]	0,0183	0,9821	24,28	24,72

[1] По приборам (2,9 A; 3,0 V; 1,9 сек.).
[2] По приборам (3,2 A; 4,0 V; 1,5 сек.).
[3,4,5] С учетом поправки на испарение из тигля соответственно 0,0567; 0,0483 и 0,0025 г серы.

только двух продуктов, то на графике получатся линии (в последнем случае обязательно прямые), экстраполяция которых приводит в ту же точку. Разумеется, для получения надежных результатов, экспериментально промеренный интервал должен достаточно близко подходить к значениям

$$\frac{S''}{S''+S^\circ}=1 \quad \text{и} \quad \frac{S^\circ}{S''}=0.$$

Отсутствие соединений, более богатых железом, чем FeS, малая растворимость Fe в твердом FeS и, очевидно, еще меньшая в более богатых серой сульфидах — все это говорит о том, что возможное присутствие непрореагировавшего металлического железа в реально получаемых продуктах реакции в бомбе не может вызвать изменения общего строения полученной диаграммы по сравнению с теоретической схемой, изображенной на рис.

Обсуждаемое построение в применении к материалам табл. 2, изображено на рис. 5 (соответствующий интервал нанесен на рис. 4 в виде пунктирного квадрата).

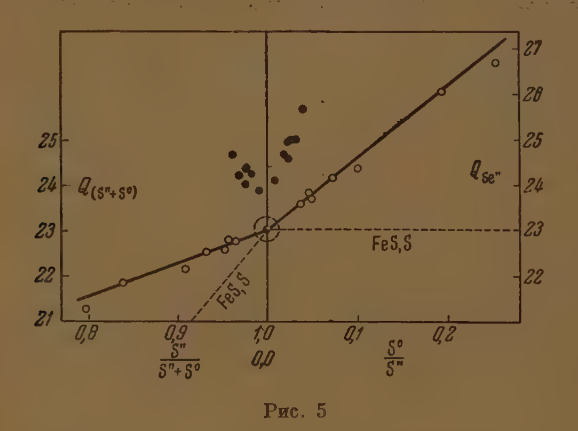


Рис. 5

Рассмотрение рис. 5 показывает, что полученные нами данные распадаются на две группы. Один ряд опытов (атомное соотношение S и Fe в взятой для реакции смеси $\frac{S}{Fe} < 0{,}8$) образует группу точек вблизи $\frac{S''}{S''+S^\circ} \doteq 1$ и $\frac{S^\circ}{S''}=0$, отличающуюся аномально высокими значениями $Q_{(S''+S^\circ)}$ и $Q_{S''}$ (черные кружки на рис. 5). Это особенно бросается в глаза на левой половине графика, где значения $Q_{(S''+S^\circ)}$ превышают теплоту образования FeS, чего не может быть ни для одного из известных сульфидов железа.

Верхние границы $Q_{(S''+S^\circ)}$ и $Q_{S''}$ другого ряда опытов (светлые кружки на рис. 5) образуют прямые, сопоставление углов наклона которых с рис. 4 показывает, что они должны проходить между линиями $FeS—Fe_2S_3$ и $FeS—FeS_2$ (марказит), почти совпадая с последней.

Однако, принимая во внимание ранее сказанное, такой угол наклона может отвечать очень многим комбинациям, составленным из FeS, $FeS_2(n)$, $FeS_2(м)$, Fe_2S_3 и S как растворенной в FeS, так и не связанной. Микроскопическое исследование продуктов реакции в бомбе, выполненное по нашей просьбе С. А. Юшко, дало следующие результаты.

Изучение в отраженном свете шлифа, приготовленного из продукта реакции смеси S и Fe такого же состава, что и в опыте 6 (I группа, черные кружки), обнаружило структуру, аналогичную структуре природного пирротина.

В шлифе II группы (состав исходной смеси тот же, что и в опыте 10) ...ду зернами пирротина обнаружены тонкие прожилки более светлого и ...дого минерала, кое-где в поле зрения микроскопа, переходящие в груп... отчетливо сформированных кубиков, значительно менее анизотропных, ... пирротин.

При определении сульфидной серы в продуктах II группы, в анализа... е оставалось небольшое количество темных хлопьев, не растворимых ...Cl и содержащих S и Fe.

На основании приведенных соображений можно сделать вывод о сов...тном образовании FeS и пирита в опытах II группы. Кроме того, в ...дуктах обеих групп мы обнаружили незначительные количества не свя...ной серы, экстрагируемой CS_2.

Учитывая все вышесказанное и принимая во внимание малую вероят...ть существования каких-либо иных, кроме описанных в литературе, ...ьфидов железа, можно дать следующую вероятную картину процессов, ...бражаемых на рис. 5.

При передвижении от чистого FeS $\left(\frac{S''}{S''+S^\circ}=1 \text{ и } \frac{S^\circ}{S''}=0\right)$ в сторону ...еньшения доли сульфидной серы происходит образование твердых рас...ров S в FeS неизвестного типа с аномально высокими теплотами обра...зания (черные кружки).

Область существования этих растворов простирается до максимального ...ытка серы приблизительно в 1 атом на 25 молекул FeS $\left(\frac{S^\circ}{S''}=0{,}038\right)$.

...носительно их природы можно сделать предположение, что они сохра...ют обычную для FeS решетку NiAs типа, но вследствие малого количе...за избыточной серы в ней не образуется пустот на местах атомов железа, ...к это имеет место в природных пирротинах, содержащих значительно ...льшие количества избыточной серы [14, 15], а происходит некоторое ...кращение межатомных расстояний, позволяющее разместить избыточ...е атомы серы.

Возможно и иное объяснение природы этих растворов. Хегг и Сюкс...рф [14] вычислили влияние на плотность FeS, оказываемое замеще...ем некоторых атомов Fe атомами S (увеличение плотности) и удалением ...омов Fe из некоторых узлов решетки (уменьшение плотности с ростом ...бытка серы). Последнее предположение подтверждается эксперимен...льными определениями плотности пирротинов, состав которых выра...ется формулой Fe_nS_{n+1} (где n — варьирует от 6 до 11).

Мы можем предположить, что в полученных нами фазах происходило ...мещение атомов Fe атомами S, возможное лишь до очень небольшого ...бытка S, указанного выше, сопровождавшееся увеличением плотности ... теплоты образования. Дальнейшее увеличение избытка серы вызвало пе...ход в обычную структуру пирротина с пустотами.

При переходе этого критического избытка серы дальнейшее передви...зние на рис. 5 в сторону уменьшения доли сульфидной серы происходит ... прямым, проведенным через светлые кружки в левой и правой частях ...афика, которые отвечают образованию в качестве конечных продуктов: ...S (нормальный пирротин), FeS_2 (пирит) и оставшейся несвязанной серы.

Экстраполяция прямых, проведенных через светлые кружки, приводит ... теплоте образования FeS для устойчивой при 298,1° K модификации, по ...акции: Fe(α) + S(ромб) = FeS(α); $\Delta H^\circ_{298,1} = -23{,}0 \pm 0{,}3$ ккал/моль. ...ценка опытной ошибки в $\pm$ 0,3 ккал/моль произведена из сопоставления ...лученного нами значения $\Delta H^\circ_{298,1}$FeS как с ранее принятым стандартом ...ля FeS $\Delta H^\circ_{298,1} = -22{,}8$ ккал/моль, так и с последними исследованиями ... Ф. Капустинского и С. И. Шарова [16] по редукционному равно...есию FeS с H_2. Указанные авторы получили для FeS(β) $\Delta H^\circ_{298,1} =$ $= -21{,}92$ ккал/моль. Заимствуя у Келли [11] теплоту перехода β-модифика-

ции в α : $\Delta H^{\circ}_{298,1} = -1{,}37$ ккал/моль, получаем для FeS(α) ΔH°_{298} = $= -23{,}3$ ккал/моль.

Приведенное сопоставление указывает на полную применимость метода «предельных теплот» к сложным системам, в которых протекает одновременное образование нескольких продуктов реакции, какой, например, является изученная нами система железо — сера.

В заключение выражаем благодарность доц. С. А. Юшко за помощь, оказанную в проведении микроскопических исследований.

Выводы

1. В результате прямых калориметрических измерений над системой железо — сера, установлено образование в продуктах реакции наряду с FeS, высших сульфидов железа, оказывающее сильное влияние на тепловой эффект и могущее привести, при неучитывании этого фактора, к значительной ошибке калориметрических измерений.

Наряду с известными продуктами взаимодействия железа и серы обнаружено существование ограниченной области твердых растворов S в FeS аномального типа, обладающих теплотами образования на моль от общего количества серы большими, чем у чистого FeS.

2. Разработан новый метод определения теплот образования сульфидов металлов, учитывающий сложность протекающих в бомбе реакций. (Метод «предельных теплот».)

3. Дан метод измерения тепла, вводимого с электрическим током при зажигании реакционных смесей накаленной проволокой (метод вспомогательного калориметра), и предложена удобная модификация способа иодометрического определения сульфидной серы в продуктах реакции в бомбе.

4. При помощи разработанной методики определена теплота образования в стандартных условиях FeS(α) $\Delta H^{\circ}_{298,1} = -23{,}0 \pm 0{,}3$ ккал/моль.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
17. VII. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Gmelin's, Handb. d. a. Ch., Eisen (59) 1932.
2. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и сотр. Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, 1949.
3. С. В. Липин, И. Н. Усков и В. Р. Клокман, Журн. прикл. хим., 15, 411, 1942.
4. H. W. Zeumer u. W. Roth, Zs. f. phys. Ch., A, 173, 365, 1935.
5. А. Ф. Капустинский и И. А. Коршунов, Журн. физ. хим., 11, 21, 1938. Acta Physico-chim. URSS, 10, 259, 1939; Труды Горьковского гос. унив., 7, 48, 1939.
6. E. W. Washburn, B. S., Journ. Research., 10, 525, 1933.
7. R. S. Jessup a. C. B. Green, B. S., Journ. Research., 13, 469, 1934.
8. См., например, A. Weissberger, Physical methods of org. chemistry, 1945.
9. В. Ф. Лугинин и А. Н. Щукарев, Руководство к калориметрии, Москва, 1905.
10. А. А. Байков, Журн. Русс. мет. об-ва, 174, 1925.
11. K. Kelley, Bur. of Mines. Bull., 406, 1927.
12. W. M. Latimer, The Oxidation States of the Elements, New York, 1938.
13. K. Jellinek u. H. Gordon, Zs. f. phys. Ch., 112, 207, 1924.
14. G. Hägg u. H. Sücksdorf, Zs. f. phys. Ch., B 22, 444, 1933.
15. А. Ф. Уэллс, Строение неорганических веществ, Москва, 1948.
16. А. Ф. Капустинский и С. И. Шаров, ДАН 33(6), 405, 1941.

МЕТОД ПРЕДЕЛЬНЫХ ТЕПЛОТ

II. ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ СЕЛЕНИСТОГО ЖЕЛЕЗА

А. Ф. Капустинский и Ю. М. Голутвин

Система железо — селен изучена значительно хуже системы железо — а. Однако имеющиеся в литературе сведения говорят о значительном дстве в поведении этих систем [1].

Единственными данными по теплоте образования FeSe являются бые косвенные измерения Фабра [2], приводящие к значению $\Delta H^\circ =$ −13,2 ккал/моль (при комнатной температуре) [3].

Учитывая вышесказанное, нам казалось весьма желательным приме-ть к этой системе метод «предельных теплот», описанный в предыдущей тье I.

Для измерений брался металлический химически чистый селен (Каль-ум) в виде тонкого порошка. Методика экспериментирования ничем не ичалась от описанной при сульфиде железа. Реакция в бомбе протекала ень спокойно, и ни в одном из опытов мы не обнаружили ни улетучива-я селена из тигля, ни образования красного аморфного селена.

Результаты изменений приведены в табл. 1 и на рис. 1.

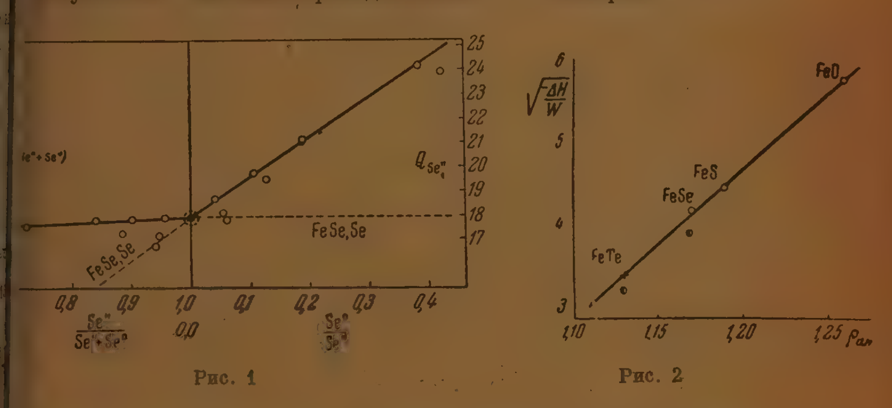


Рис. 1 Рис. 2

Экстраполяция пограничных линий в левой и правой частях рис. 1 риводит к теплоте образования FeSe по реакции:

$$\text{Fe}(\alpha) + \text{Se (металл)} = \text{FeSe (крист.)},$$

$$\Delta H^\circ_{298,1} = -18{,}0 \pm 0{,}3 \text{ ккал/моль.}$$

Опытная ошибка взята такая же, как и при FeS.

Интересно сопоставить полученные в настоящих сообщениях теплоты бразования в ряду FeO, FeS, FeSe и FeTe, пользуясь выведенной нами анее линейной зависимостью $\sqrt{\frac{-\Delta H^\circ}{w}}$ от отношения (ρ) одновалентных и ристаллических радиусов [4].

Таблица 1

Константа Ньютона за $^1/_2$ мин.	Подъем температуры с поправкой на радиацию	Водяное число калориметра	Всего выделилось тепла в кал	Поправка на теплоту зажигания смеси	Теплота реакции селена с железом в кал (q)	Взято грамм		Образовалось селенидного селена в граммах (Se″)	Осталось в тигле неселенидного селена (Se°)	$\frac{Se^{\circ}}{Se''}$	$\frac{Se''}{Se''+Se^{\circ}}$	$Q_{(Se''+Se^{\circ})} = \frac{q \cdot 78{,}96}{(Se''+Se^{\circ}) \cdot 1000}$ в $\frac{ккал}{моль}$	$Q_{Se''} = \frac{q \cdot 78{,}96}{Se'' \cdot 1000}$ в $\frac{ккал}{моль}$
						Fe	Se						
—0,00134	0,337°	993,7	334,9	2,3	332,6	1,1232	1,5596	1,0955	0,4641	0,4230	0,7024	16,84	23,97
—0,00086	0,265°	993,7	263,3	3,6	259,7	1,1239	1,1949	1,1325	0,0624	0,0551	0,9478	17,16	18,11
—0,00041	0,252°	993,7	250,4	2,6	247,8	1,1035	1,0965	0,9905	0,1060	0,1070	0,9033	17,84	19,75
—0,00038	0,213°	993,7	211,7	3,0	208,7	1,1272	0,9863	0,9286	0,0577	0,0621	0,9415	16,71	17,75
—0,00085	0,289°	993,7	287,2	2,7	284,5	1,1175	1,3017	1,1527	0,1490	0,1291	0,8855	17,26	19,49
—0,00044	0,338°	993,7	335,9	2,2	333,7	1,1357	1,5047	1,0874	0,4173	0,3840	0,7227	17,51	24,23
—0,00189	0,319°	993,7	317,0	2,4	314,6	1,1163	1,3991	1,1768	0,2223	0,1888	0,8411	17,76	21,11
—0,00119	0,207°	993,7	205,7	2,7	203,0	1,1161	0,8958	0,8587	0,0371	0,0432	0,9586	17,89	18,67

Іеобходимый для этого пересчет на сопоставимые агрегатные состоя- исходных элементов приведен в табл. 2. (Результаты наших измере- заключены в скобки. Остальные термические данные заимствованы В. Брицке и А. Ф. Капустинского [3].)

Таблица 2

MeX	$\Delta H^\circ_{298,1}$ MeX (крист.)	$\Delta H^\circ_{298,1}$ $^1/_2X_2$ (газ)	$\Delta H_{298,1}$ Me(кр)+ $+^1/_2X_2$ (газ)= =MeX (кр)	$\sqrt{-\frac{\Delta H_{298,1}}{W}}$	ρ_X
. . . .	—64,5	0	—64,5	5,68	1,26
. . . .	(—23,0)	+15,4	—38,5	4,39	1,19
. . . .	(—18,0)	+16,4	—34,4	4,15	1,17
. . . .	—8	+12,0	—20	3,16	1,13

Ӏанные последних двух столбцов табл. 2 сопоставлены на рис. 2. Рас- грение рис. 2 показывает, что полученные нами данные для FeS и е хорошо согласуются друг с другом и с теплотой образования FeO. іесенные на том же графике ΔH°FeSe по данным Фабра и ΔH°FeTe из т. 2, из измерений того же автора, оказываются заметно занижен- ш. (Наполовину зачерненные кружки на рис. 2.) Поэтому для теплоты азования FeTe следует рекомендовать значение, взятое с прямой на . 2. Отсюда при пересчете на стандартные условия получаем для 'e $\Delta H^\circ_{298,1} = -11$ ккал/моль.

Выводы

1. В результате прямых калориметрических измерений над системой іезо — селен и применения метода «предельных теплот», описанного редыдущем сообщении, получена теплота образования FeSe в стандарт- : условиях: $\Delta H^\circ_{298,1} = -18,0 \pm 0,3$ ккал/моль.

2. Используя описанную нами ранее линейную зависимость $\sqrt{\frac{-\Delta H^\circ}{W}}$ отношения одновалентных и кристаллических радиусов, произведено юставление по ряду: FeO, FeS, FeSe и FeTe, позволившее исправить ющееся в литературе значение ΔH° для FeTe.

Рекомендуемое нами значение $\Delta H^\circ_{298,1}$FeTe = —11 ккал/моль.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
17. VII. 1950

ЛИТЕРАТУРА

ͅmelin's, Handb. d. a. Ch., Eisen (59) 1932.
И. Fabre, Ann. chim. phys. (6) 10, 472, 1887.
). В. Брицке, А. Ф. Капустинский и сотр., Термические константы іеорганических веществ, Изд-во АН СССР, 1949.
\. Ф. Капустинский и Ю. М. Голутвин, Известия АН СССР ОХН № 1, 3, 1951.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА ЖЕЛЕЗА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ

И. Л. Розенфельд

Концентрация водородных ионов является существенной характе стикой коррозионной среды. Исследование электрохимических и кор зионных свойств металлов в зависимости от pH среды представляет поэт теоретический и практический интерес. Многие металлы в этом направ нии нами уже исследованы [1]. Настоящая работа восполняет проб существующий в коррозионной литературе в этом вопросе, применител к такому технически важному металлу, как железо.

Электродные потенциалы железа исследовались нами в широком инт вале pH (0—14) различных электролитов, а также при неизменном зна нии концентрации аниона (Cl′) и в буферных растворах следующего става: H_3PO_4—0,04 *M* + CH_3COOH — 0,04 *N* + $HBO_2 \cdot H_2O$ — 0,04 Полученный экспериментальный материал представлен на рис. 1. На э же рисунке для сопоставления приводится диаграмма зависимости к розии от pH [2]. Диаграмма зависимости электродного потенциала от (*E* — pH) характеризуется резким делением на три области — кисл нейтральная и щелочная.

В кислой области pH = 0—5, электродный потенц железа с уменьшением концентрации водородных ионов становится бо отрицательным. Такая закономерность наблюдается, однако, в узком инт вале pH. При определенном значении pH наблюдается резкий пере кривой в сторону положительных значений потенциалов. Значение р при котором потенциал железного электрода обнаруживает скачок, в ферных растворах лежит в интервале pH = 5,02—5,33. Сдвиг потенциа в положительную сторону достигает 480—500 mV.

В нейтральной области, захватывающей частично сла кислые и слабощелочные растворы pH = 5—10, электродный потенци железа практически не зависит от концентрации водородных ионов.

В щелочной области pH = 11—14, электродный потенци железа, как и в кислой области, снова начинает смещаться в сторону отр цательных значений при увеличении pH раствора. Значение потенциа в этой области диаграммы определяется для различных значений pH (выражением

$$E_{\mathrm{pH}_x} = E_{\mathrm{pH}_{10}} + 0{,}048\,(10 - x).$$

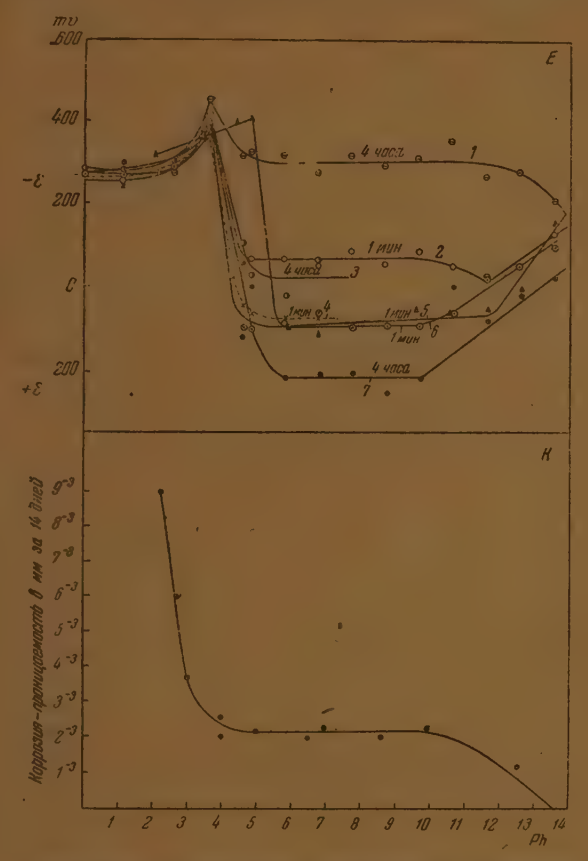
Диаграмма *E* — pH для всех четырех электролитов имеет одинаковый ви следовательно, изменение начальных потенциалов железа в действител ности определяется значением pH и мало зависит от характера аниона.

Установленная зависимость потенциала железа от концентрации вод родных ионов находится в согласии с теоретическими предпосылками о з висимости потенциалов металлов, константы ионизации которых мены константы разряда и ионизации водорода в этих же растворах, от pH сред а не от концентрации собственных ионов [3].

Полученный экспериментальный материал заставляет нас, однак пересмотреть воззрения, существующие у многих исследователей по вопро о зависимости потенциала железа от концентрации водородных ионов.

)чень часто в литературе встречаются высказывания о том, что потен-
і железного электрода определяется концентрацией водородных ионов
сей шкале pH или значительной ее части точно так же, как водородный
ислородный электроды [4, 5].

Несостоятельность подобных взглядов становится очевидной при рас-
рении кривых E — pH для железа в самых разнообразных электро-
іх.



Зависимость электродного потенциала и коррозии железа от pH раствора (потенциалы в милливольтах по отношению к нормальному водородному электроду)

Обозначения: *1,2* — $HCl + 1\,N\,NaCl$ и $NaOH + 1\,N\,NaCl$, *3,4* — H_2SO_4, *6,7* — HCl и NaOH, *5* — буферный раствор

Диаграмма E — pH для железа построенная Гетти и Спуннер [4] не
і основе систематических экспериментальных результатов, а по отрывоч-
м, для узкого интервала pH данным, неправильно отображает зависи-
сть потенциала железа от концентрации водородных ионов. Зависимость,
рактерная для водородного и кислородного электродов, наблюдается
і железа, и то с некоторым искажением, лишь в узком интервале pH =
0—5 и 11—14.

Теоретическое толкование такой сложной зависимости электродного
тенциала от pH среды может быть дано на основе поляризационной
іграммы процесса коррозии и сопоставления эффективного потенциала
леза с потенциалами возможных катодных реакций. Эффективный по-

тенциал металла, измеряемый нами, является средним между потенциа[лами] анодных и катодных составляющих системы и определяется для полнос[тью] заполяризованных систем точкой пересечения кривых катодной и анод[ной] поляризации. Равновесный потенциал анодного процесса $Fe \to Fe^{++} +$ [...] имеющего место в кислых и нейтральных средах, равен — 0,440 V [по] отношению к нормальному водородному электроду.

Наиболее вероятные катодные реакции в исследованных нами сре[дах] и зависимость потенциала этих реакций от концентрации водородных ио[нов] следующие:

$$2H^+ + 2\theta \to H_2, \quad E = 0 + 0{,}058\,(0 - pH),$$

$$O_2 + 2H^+ + 2\theta \to 2OH^-, \quad E = 0{,}873 + 0{,}029\,(5 - pH),$$

$$O_2 + 2H_2O + 4\theta \to 4OH^-, \quad E = 0{,}633 + 0{,}058\,(10 - pH).$$

В кислых средах процесс ионизации железа может происходить за с[чет] катодного процесса, связанного с разрядом ионов водорода.

Исследование кинетики анодного процесса, проведенное нами, пока[зы]вает, что поляризуемость железа в кислых средах не зависит от pH сред[ы]. Следовательно, эффективный потенциал железа должен определять[ся] исключительно кинетикой разряда ионов водорода.

Из уравнения (1) следует, что потенциал разряда ионов водорода с у[ве]личением pH раствора становится более отрицательным, что, естествен[но], и приводит к аналогичным изменениям общего потенциала металла. Н[е]прерывное смещение в сторону отрицательных значений потенциала ж[е]леза по всей шкале pH не может, однако, наблюдаться по следующим с[о]ображениям.

С уменьшением концентрации водородных ионов потенциал водоро[д]ного электрода становится все более отрицательным и его значение пр[и]ближается к потенциалу анодной реакции. Следовательно, должно сущ[е]ствовать такое значение pH, при котором меняется характер коррозии.

В самом деле, при pH = 5,33 потенциал катодной реакции $2H^+ + 2\theta \to H_2$ равен — 0,309 V, а измеренный потенциал железа в буферном ра[с]творе равен +0,126 V. Ясно, что при более положительном потенциа[ле] железа в этой среде* процесс коррозии, определяющий эффективный п[о]тенциал металла, не может происходить за счет этой катодной реакции, [и] процесс коррозии, происходивший при pH = 0—4 в основном за сч[ет] деполяризации катода водородом, начинает при дальнейшем увеличени[и] pH итти преимущественно за счет реакции ионизации кислорода на катод[е], требующей более положительного потенциала.

Резкое изменение потенциала от отрицательных значений к положител[ь]ным, наблюдающееся в интервале pH = 4—5, объясняется, таким образо[м], изменением характера катодного процесса и более сильной анодной пол[я]ризацией железа.

Отсутствие зависимости потенциала и скорости коррозии железа от p[H] раствора в слабокислых, нейтральных и слабощелочных электролита[х] (pH =5—10) объясняется тем, что в этих средах скорость коррозии и поте[н]циал железа определяются в основном диффузией кислорода к микрокат[о]дам.

Пересчет коррозионных потерь на плотность тока и сравнение ее со зна[]чениями предельных плотностей тока диффузии показывают, что мы в де[]

* Отождествляя потенциал анодного процесса с общим потенциалом метал[ла], делаем вполне допустимое для исследованных нами растворов, обладающих хорош[ей] электропроводностью, допущение, что система полностью заполяризована.

ительности находимся в диффузионной области кривой катодной поляации, и, следовательно, процесс коррозии в этих электролитах контроуется диффузией кислорода к микрокатодам.

Поскольку растворимость кислорода и скорость его диффузии мало заят от pH, а экспериментальные данные показывают, что в нейтральных дах практически отсутствует зависимость потенциала восстановления лорода и скорости ионизации железа от pH, то электродный потенциал леза и скорость коррозии не должны зависеть от концентрации водород- ионов.

Установление в щелочных растворах для железа более положительных енциалов, чем в кислых, связано, в основном, с изменением характера дного процесса и большей устойчивостью защитных пленок.

По данным Б. Н. Кабанова и Д. А. Лейкис [6] процесс анодного растворя железа в щелочных электролитах идет через промежуточное соедине- $HFeO_2^-$ с последующим выпадением из раствора гидрата $Fe(OH)_2$. Равноный потенциал системы $Fe/Fe(OH)_2$ более положителен реакции $\rightarrow Fe^{++} + 2\theta$ и при pH = 14 равен 0,0466 V.

Смещение потенциала железа при увеличении pH среды в пределах ючной области диаграммы в сторону отрицательных значений объясется сдвигом кривой катодной поляризации, характеризующей процесс $+ 2H_2O + 4\theta \rightarrow 4OH^-$, в более отрицательную область потенциалов. оретически катодная кривая должна сдвинуться в отрицательную стону на 0,058 V при увеличении pH на единицу. Наблюдаемый потенциал яется в среднем на 0,048 V.

Следует отметить, что перегибы на кривой *E* — pH, соответствующие еходу потенциалов от более отрицательных значений к более положиьным в кислой области, а также началу разблагораживания железа щелочных растворах, совпадают с аналогичными перегибами, имеющими на кривой *K* — pH. Однако потенциал железа в этих электролитах не ходится в прямой зависимости от скорости коррозии и поэтому он одночно не может характеризовать электрохимическую активность электда.

В заключение приношу благодарность члену-корр. АН СССР В. Акимову за интерес, проявленный к настоящей работе.

Выводы

1. Изучена зависимость электродного потенциала железа от концентции водородных ионов.

2. Показано, что потенциал железного электрода не определяется контрацией водородных ионов по всей шкале pH или значительной ее части, добно потенциалу кислородного и водородного электродов.

3. Диаграмма зависимости электродного потенциала железа от контрации водородных ионов характеризуется резким делением на три ласти — кислая, нейтральная и щелочная. Зависимость, свойственная дородному электроду, характерна для железа лишь в узком интервале I = 0—5 и 11—14.

При определенных значениях pH (5,02—5,33) наступает скачкообразе изменение потенциала в сторону положительных значений. В нейтльной области, захватывающей частично слабокислые и слабощелочные створы (pH = 5—10), отсутствует зависимость потенциала железа от нцентрации водородных ионов.

4. Сложный вид кривой зависимости потенциала железа от концентраи водородных ионов удовлетворительно объясняется на основе разбора ляризационной диаграммы процесса коррозии и сопоставления эффеквного потенциала железа с потенциалом возможных катодных реакций.

5. Электродный потенциал железа в средах с различным значением
не находится в прямой зависимости от скорости коррозии и поэтому
однозначно не характеризует электрохимическую активность электрода

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
19. VIII. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Акимов и И. Л. Розенфельд, Исследования в области элект
химического и коррозионного поведения металлов и сплавов, Оборонгиз, 19
стр. 201.
2. Whitman, Russel a. Altiery, J. Ind. Eng. Chem., 16, 665, 1924.
3. В. А. Юза и П. Д. Копыл, Журн. физ. хим., 14, 1074, 1940.
4. Catty a. Spooner, The electrode potential behaviour of corroding me
in aqueous solutions, 1938, c. p. 329.
5. А. И. Шултин, Журн. физ. хим., 18, 61, 1944.
6. Б. Н. Кабанов и Д. А. Лейкис, Журн. физ. хим., 20, 995, 1946.

ДИСКУССИЯ

[Н]ЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Д. Н. Шигорин

«Теория резонанса», как и прежние формалистические, метафизические теории, [...]цает качественные изменения в природе связей, групп при переходе от одной [моле]кулы к другой. Эта «теория» все изменения в молекулах сводит к количе[стве]нным изменениям в соотношении «весов» «резонирующих структур» с неизмен[ным]и связями, группами. Например, качественные особенности связей в бензоле, [ра]вноценность связей в нафталине, антрацене и других соединениях «теория [резон]анса» «объясняла» «суперпозицией структур» с неизменными ординарными и [двой]ными связями типа этана и этилена.

[Т]акое представление ничего общего не имеет с теорией химического строения [А. М]. Бутлерова и противоречит корпускулярноволновой природе электронов.

Во многих работах советских ученых была показана научная и методологическая [несо]стоятельность «теории резонанса». После того как «теория резонанса» была осу[жден]а, многие исследователи пытались найти другой подход к решению вопросов. [Появ]ились новые представления: «делокализация π-связей»; «дробление связей», [«сопря]ряжение связей», якобы не имеющие ничего общего с «теорией резонанса». [В да]льнейшем будет показано, что эти новые представления содержат известные [поро]ки «теории резонанса».

[О н]екоторых причинах, породивших несостоятельные представления в теоретической химии

Одной из причин, способствовавших появлению несостоятельных представлений [в те]оретической химии, является забвение теории химического строения А. М. Бут[лер]ова, заложившей основы современной материалистической теории химического [стро]ения молекул. Открытие электронов и их корпускулярно-волновых свойств, [а та]кже появление новых экспериментальных методов исследования создало условия [для] успешного развития теории химического строения А. М. Бутлерова.

Основные пороки «теории резонанса» и подобных ей представлений были зало[жен]ы еще в теории Льюиса, в которой сущность химической связи была сведена к [взаи]модействию двух валентных электронов соседних атомов. Затем был установлен [пос]тулат эквивалентности: одной химической связи соответствует пара спаренных [элек]тронов. Плохо то, что этот постулат в химии возведен в абсолют. В связи с [эти]м также было абсолютизировано положение о насыщаемости химических валент[нос]тей.

Нам кажется, что абсолютизация и догматизация постулата эквивалентности и [пол]ожения о насыщаемости химических валентностей является одной из причин, [пор]одивших неправильные представления в химии. Абсолютизация этих положений [не]совместима с теорией химического строения А. М. Бутлерова и корпускулярно[вол]новой природой электронов. Квантовая химия, по существу, не решала задачу Бутлерову.

В современной квантовой химии существуют две крайности. В методе локализо[ван]ных пар абсолютизированы постулат эквивалентности (одной связи соответствует [пар]а электронов) и положение о насыщаемости химических валентностей.

Перевод этих представлений на язык структурных формул химии привел к ря[ду] порочных концепций («резонанс структур», «делокализация связей», «сопряже[ни]е связей» и т. д.).

В методе молекулярных орбит отражена другая крайняя точка зрения, рассма[три]вающая молекулу как электронно-ядерную плазму. Этот метод отражает несостоя[тел]ьные представления о «сверхделокализованных электронах».

Правильное направление определено А. М. Бутлеровым, который рассматри химическое строение молекулы как результат определенного рода движения ма чайших частиц. А. М. Бутлеров подчеркивал, что взаимодействие между непос ственно связанными атомами, в основном, определяет природу химического строе данного соединения.

Однако, кроме этого, существует более слабое взаимодействие опосредстве связанных атомов групп, которое зависит от их природы и взаимного расположен При дальнейшем развитии количественных или полуколичественных методов кв товой химии необходимо учитывать основные идеи теории химического строе А. М. Бутлерова.

Отказ от абсолютизации и догматизации постула эквивалентности и положения о насыщаемос химических валентностей необходимое услов для дальнейшего успешного развития теории хим ческого строения

Квантовая физика, отражающая корпускулярно-волновую природу микрочаст обогатила теорию химического строения новыми важными понятиями и представ ниями, такими, как σ- и π-связи, возможность движения электронов в молекул ионах, радикалах в поле двух, трех и более ядер.

То обстоятельство, что электроны, обладающие корпускулярно-волновой п родой, не могут быть строго фиксированы (локализованы) в атоме в определен точке пространства или на какой-либо строго фиксированной орбите, принято о значать термином «делокализация электрона». Однако понятие «делокализация эл трона», даже в том смысле, которым мы его наделили, не отражает сущности яв ния. Еще в большей степени неудачным является понятие «размазанный электро

В атоме электроны движутся в поле ядра по строго определенным закон сущность которых мы еще пока не знаем. Движение электрона, конечно, не след понимать как механическое перемещение маленького твердого шарика. Движен электрона в поле ядра есть своеобразный квантовый корпускулярно-волновой п цесс. Поэтому нам кажется, что если в теории Бора, не учитывающей корпуск лярно-волновой природы электрона, мы говорили о локализации электрона в оп деленной точке пространства в атоме, о локализации определенной его траектор то в квантовой физике, учитывающей волновую природу электрона, следует говор о локализации электрона в определенном объеме пространства в атоме, соответству щем его энергетическому состоянию.

Известно, что образование химической связи связано с обобществлением вален ных электронов, ранее принадлежавших разным атомам. Это становится возможны благодаря корпускулярно-волновой природе электронов. Отсутствие строго фиксир ванного положения электрона в атоме, обусловленное волновыми свойствами, дела благоприятным сближение атомов, образующих молекулу. Важно отметить обстоятельство, что реальное состояние частицы характеризуется одним определе ным химическим строением, которому соответствует одно определенное распредел ние электронной плотности в молекуле. В молекуле электроны, образующие связ могут быть локализованы в пространстве между двумя и более ядрами.

Вообще «делокализованных электронов» в молекуле, как и в атоме, нет, а ес электроны, движущиеся в определенном объеме пространства в поле двух, тр и более ядер. Следует отметить, что даже в металле вполне «свободных» «делока лизованных» электронов нет. Установившиеся понятия о σ- и π-связях отражают, известной мере, природу «ненасыщенности» в соединениях с кратными связями а также природу взаимного влияния в системах с сопряженными кратными связям Связи σ и π как научные понятия играют важную роль на современном этапе ра вития химической науки.

Широко распространенными являются такие понятия, как «делокализация св зей», «дробление связи», «выравнивание связи». В действительности, в само реальной молекуле, находящейся в определенном состоянии, никакой «делокализа ции связей» нет, также не наблюдается и никакого «дробления» и «выравнивани связей.

Мы уже говорили, что реальное состояние молекулы данного вещества хара теризуется одним определенным распределением электронной плотности по отноше нию к ядрам.

Следовательно, связи между атомами в молекуле в данном ее состояни являются вполне определенными. В молекуле бензола, как показывает опыт, в атомы углерода равноценны и расположены друг от друга на равных расстояния ($a = 1{,}39$ Å). Молекула бензола — плоская, это — правильный шестиугольник с у лами между связями — 120°. Из этих данных следует, что в бензоле не существуе двойных связей и не существует π-связей типа этилена или бутадиена. В молекул бензола между атомами углерода образуется своя особая связь, качественно не св димая ни к какой другой связи или к сумме связей. С точки зрения представлени о σ- и π-связях, молекула бензола может быть изображена следующим образом:

• — π — электроны

молекуле бензола создаются такие условия, что каждый π-электрон движется лько в поле своего атома, но и в поле двух соседних атомов. Здесь каждый трон одновременно участвует в образовании главных связей между тремя ми углерода.

каждый данный момент времени между атомами углерода в молекуле бензола ствляется определенная связь, которую следует представить как σ-связь и ь особого типа. В ионах карбоновой и угольной кислот ($R-COO^-$), (CO_3^{--}) тречаемся с возможностью движения π-электрона атома углерода и электронов, енных ионами, в поле двух или трех соседних ядер. В результате этого обра- і ионы с равноценными связями и равномерным распределением заряда на тствующих атомах.

качестве изображения для этих ионов можно принять следующие формулы:

1) σ- и π_2-связи; 124°

2) σ- и π_3-связя; 120°

3) σ- и π_3-связи

ионе гуанидония мы также имеем случай образования особых π-связей, как ьтат движения π-электрона атома углерода и двух электронов, ранее принад- авших двум атомам азота, в поле трех соседних ядер. Таким образом полу- і следующая закономерность. Если несколько атомов (два, три), одинаковых оей природе, соединенных с другими атомами или группой, приобретают тдают электроны (один, два), то при этом происходит перераспределение ронов так, чтобы каждый атом имел одинаковое число постоянно связанных ронов. Следует говорить о различных π-связях (π_1; π_2; π_3 и т. д.) так как мы говорим о различных σ-связях. Представления о «делокализации зей» в молекуле бензола или CO_3^{--} являются несостоятельными. В молекуле бен- или ионе нет связей типа этилена или группы $>C=O$. В рассматриваемых цах имеются свои особые π- и σ-связи, которые существуют в каждый момент ни. В том смысле, в котором часто говорят о «делокализации π-связей», о их лении» или «выравнивании», с таким же правом следовало бы говорить и о зях. Почему, однако, говорят о разных σ-связях и не говорят о различных

π-связях? Почему π-связи «дробят», «выравнивают», а почему не делают то самое с σ-связями? На этот вопрос легко ответить. «Дробление», «выравнив σ-связи нужно было бы характеризовать изменением длины штриха, что, по мому, практически «неудобно», но зато «удобно» показать «дробление», «выр вание π-связей» в виде пунктира.

Таким образом понятия: «дробление связей», «выравнивание связей» (делок зация связей») связаны не с сущностью явлений, наблюдаемых в самой частице способом их «описания». Эти несостоятельные представления являются следст абсолютизации постулата эквивалентности и положения о насыщаемости химич валентностей. Реальны лишь связи, возникающие между атомами в молекуле, чем, они свои, особенные для данной частицы, и существуют в каждый момент мени. Эти связи в молекулах образуются в результате движения валентных тронов, при котором особенно характерно проявляется их корпускулярно-волн природа. Реальны также вторичные, побочные виды взаимодействия атомов, г в молекуле, о которых говорили А. М. Бутлеров и В. В. Марковников ким образом, учет корпускулярно-волновых свойств электронов выдвигает н вопросы, которые должна решить теория химического строения. Имеется в решение следующих вопросов:

1. Исчерпывается ли сущность химической связи спариванием двух валент электронов, как это часто трактуется в литературе.
2. Следует ли устанавливать определенный эквивалент: одной химической с соответствует пара спаренных электронов.
3. Равноценны ли понятия: валентность элемента, определяемая максимал числом валентных электронов, и число связей, которое данный элемент может зовать в различных соединениях.
4. Как следует понимать валентность элемента в данном соединении, учит корпускулярно-волновую природу электрона.

Химическая связь есть явление, сущность которого не может быть сведена к риванию двух валентных электронов соседних атомов. Как известно, характер зависит от энергетического состояния электронов, от характера их движения и роды окружающих атомов. Воззрение на химическую связь, как на простое сп вание двух валентных электронов, неизбежно приводит к отрицанию качествен изменения природы связей и их взаимодействия; к представлению о молекуле сумме изолированных групп, связей. По существу, такой взгляд на природу х ческой связи есть переложение старых формалистических, метафизических те на язык электронных пар.

Такое представление ничего общего не имеет с теорией химического стро А. М. Бутлерова и противоречит корпускулярно-волновой природе электронов.

Основываясь на теории Бутлерова и учитывая корпускулярно-волновую при электронов, мы считаем, что число связей, образуемое данным элементом в мол ле, определяется не только числом валентных электронов, но также их состоян и характером движения, находящимся в определенной зависимости от природы седних атомов и их расположения.

Далее, в молекуле электроны, образующие связи соответственно своей корпу лярно-волновой природе, могут быть локализованы в пространстве между двум более ядрами.

Рассмотрим с этой точки зрения характер связей в ароматических углеводоро в связи с некоторыми их химическими свойствами. Естественным являются дующие допущения:

1. Жесткий скелет молекулы, в основном, определяют σ-связи.
2. π-электроны участвуют в образовании основного взаимодействия (основ связей) между атомами непосредственно связанными. В зависимости от усло π-электрон может одновременно образовать связи с одним, двумя и тремя атом в результате движения в поле соответствующих ядер. Существует дополнитель взаимодействие π-электронов атомов не непосредственно связанных.

В молекуле бензола каждый атом углерода образует пять связей: три σ-связ две π-связи особого рода (π_2):

• — π — электроны

графите каждый π-электрон атома углерода движется в поле трех соседних и образует с каждым из них свою π-связь (π_3). В этом случае каждый атом ода образует 6 связей: 3 σ-связи и 3 π-связи, характерные для данного случая.

конденсированных ароматических углеводородах (нафталин, антрацен, фенан- и др.) имеются разные типы σ- и π-связей; повидимому, частично этим следует нить неравноценность углеродных атомов и связей СС в этом классе соединений.

Нафталин

Из написанной формулы видно: 1) Каждый π-электрон атомов 9 и 10 движется ле трех соседних ядер, образуя три π-связи. Причем π-связи 1—9, 9—8, 10—4 0 5 — равноценны; π-связь 9—10 является несколько особенной. 2) Остальные язи образованы в результате движения π-электронов атомов в поле двух сосед- ядер. Однако не все эти π-связи являются равноценными. π-связи 1—2, 3—4, 5—6 — имеют одинаковый характер. Равноценны π-связи 2—3, 7—6.

Если сделать предположение, что изменение характера связей между атомами ерода, в основном, связаны с изменением природы движения π-электронов, то таком рассмотрении можно дать качественную оценку характера связей (меж- мных расстояний) и большей ненасыщенности положений 1, 4, 5, 8 (α) по сравне- с положениями 2, 3, 6, 7 (β).

Из формулы видно, что α-π-электроны (1, 4, 5, 8) участвуют в образовании вязей с π-электроном, движущимся в поле трех соседних ядер (9, 10), и π-элек- ном, движущимся в поле двух соседних ядер (2, 3, 7 и 6); в то время как -электроны (2, 3, 7 и 6) образуют π-связи с π-электронами, движущимися только оле двух соседних ядер. Из этого следует, что электронная плотность в α-поло- ниях будет несколько больше, чем в β-положениях.

С этой точки зрения так же можно подойти к качественной оценке межатомных стояний.

•—π—электроны

Межатомные расстояния по величине возрастания должны располагатьс $d > a > c > b$. Межатомное расстояние d должно быть близко к расстояни в графите, т. е. 1,42 Å. Расстояния c должны быть близки к длине связи СС в бен т. е. 1,39 Å. Расстояния a должны быть несколько меньше расстояния d.

Самыми короткими должны быть расстояния b, так как α-π-электроны, гла образом, осуществляют свое взаимодействие с β-π-электронами (2, 3, 6 и 7) и в чительно меньшей мере с π-электронами 9 и 10, движущимися в поле трех с них ядер.

Опытные данные [1] подтверждают предсказанный ход изменения межатом расстояний за исключением расстояния d:

1,363 1,421 1,420 1,354 1,395 1,395 Å

Антрацен

• — π — электроны

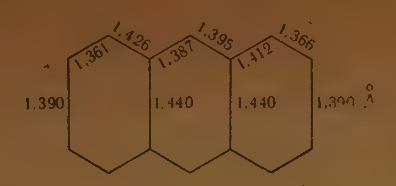
Из формулы видно, что γ-π-электроны (9, 10) образуют π-связи с π-электрона движущимися в поле трех соседних ядер; α-π-электроны (1, 4, 8, 5) взаимод ствуют с π-электронами, движущимися в поле двух и трех соседних ядер; β-π-эл троны (2, 3, 6, 7) образуют π-связи с π-электронами, движущимися только в п двух соседних ядер. Из этого следует, что электронная плотность в $\gamma > \alpha > \beta$ соответственно этому изменяется ненасыщенность указанных мест.

Ход изменения межатомных расстояний в антрацене также может быть пр сказан с рассматриваемой точки зрения.

Совершенно очевидно, что расстояния d должны быть близкими к расстоянию связи в графите, т. е. 1,42 Å, а c к расстоянию в бензоле, т. е. 1,39 Å. Рассто ния a и b должны быть близкими между собой, но несколько меньше расстояний Следует ожидать, что расстояния a будут несколько меньше расстояний b вви того, что γ-π-электрон движется с равной вероятностью в поле двух соседей, ч не имеет места для α-π-электронов.

Можно предполагать, что расстояния e будут самыми короткими, подобно том как в нафталине.

Приведенные рассуждения согласуются с опытными данными [2]:



Рассматриваемая точка зрения может быть распространена на другие конденсиро-ые ароматические углеводороды. Нетрудно показать, например, что места 9—10 нантрене являются наиболее ненасыщенными, что согласуется с химическими ствами фенантрена.

Таким образом атом углерода, обладающий четырьмя валентными электронами, т образовать в различных соединениях не одинаковое число связей.

В рассмотренных ароматических углеводородах атом углерода образует 3 σ-связи или 3 π-связи в результате движения π-электрона соответственно в поле двух трех ядер.

Наличием различных типов σ-, π-связей, в основном, могут быть объяснены нейшие свойства ароматических углеводородов. Такое рассмотрение стало возмож- в результате отказа от абсолютизации и догматизации постулата эквивалентно-и положения о насыщаемости химических валентностей.

Недопустимость абсолютизации и догматизации постулата эквивалентности и жения о насыщаемости химических валентностей со всей убедительностью т быть показана при анализе свойств таких веществ, как внутрикомплексные инения, бороводороды, образование водородных связей и др.

Для объяснения того факта, что атом металла внутрикомплексной соли может зовать связей больше, чем число валентных электронов, было введено понятие динационного числа. Введение координационного числа для понимания связей лекуле в известной мере было продиктовано необходимостью сохранения непо-имости постулата эквивалентности (одна связь эквивалентна паре электронов ложения о насыщаемости химических валентностей. Физический смысл коорди-онного числа не был раскрыт. Это понятие подчеркивало, что помимо настоящих ических сил существуют еще какие-то другие. Все это увеличивало формалисти-ие наслоения в теории химической связи. Таким образом исследование реальных ей сводилось к формальному рассмотрению ряда чисел: натрий в ацетилацетонате т координационное число два; медь—четыре и т. д.

По «теории резонанса» смысл координационного числа определяется наложением ветствующих «резонансных структур», в которых якобы атом металла реагирует одним, то с другим атомом кислорода [3].

Из всего изложенного можно сделать вывод, что только отказ от абсолютизации гматизации постулата эквивалентности (одна связь эквивалентна паре электронов) ложения о насыщаемости химических валентностей может создать правильную ву для дальнейшего развития теории химического строения А. М. Бутлерова на новых достижений химии и физики. Для молекул, содержащих π-электроны зол, нафталин и др.), повидимому, существует более сложный критерий насы-мости химических валентностей в отличие от соединений с σ-связями.

О «сопряжении связей»

Если трактовать «сопряжение связей» в рамках непогрешимости постулата экви-ентности и положения о насыщаемости химических валентностей, то оно будет ажать то же, что выражают несостоятельные понятия: «делокализация связей» дробление связей».

Основной порок существующих представлений о «сопряжении связей» состоит редположении (иногда в завуалированной форме) о существовании неизменных инарных и двойных связей в молекуле и о том, что якобы их взаимодействие словливает дополнительный «эффект сопряжения». Таким образом оказывается, эффект сопряжения вызван взаимодействием несуществующих в данной молекуле зей. Так, например, утверждается, что существует «явление сопряжения» простой войной связи (σ, π-сопряжение в молекуле пропилена)

$$H_2C{=}CH{-}C\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}$$

Наличие «сопряжения связей» обычно указывается стрелками

$$H_2C{=}CH{-}C{\leftarrow}H_3$$

Ложно в этом представлении то, что первоначально допускается существова... связей, которые для данной молекулы не реальны, а затем результатом их вза... действия («сопряжением») «объясняются» свойства реальных связей. Выходит, так называемое «явление сопряжения связей» «возникает» в голове исследоват... проводящего сравнение между гипотетической молекулой (с неизменными связя... и реальной молекулой.

В действительности не существует явления сопряжения связей, а есть сра... тельный метод, являющийся методом познания, отражения тех изменений, кото... происходят в результате взаимного влияния атомов, групп в молекуле при ее р... дении. Взаимоотношения атомов, групп в данной молекуле остаются неизменн... до тех пор, пока не будут изменены условия ее существования. Такое несостоят... ное представление о сопряжении связей как явлении могло возникнуть в резуль... абсолютизации и догматизации постулата эквивалентности и положения о насы... мости химических валентностей.

Абсолютизация этих положений, как мы уже говорили, несовместима с корпу... лярно-волновой природой электронов и духом бутлеровского учения о химичес... строении.

Если бы электроны не обладали корпускулярно-волновой природой, если... постулат эквивалентности и положение о насыщаемости химических валентнос... были совершенно абсолютными, то не наблюдалось бы столь большого качествен... различия в природе химических связей и не существовало бы взаимного влия... опосредственно связанных групп, атомов в соединениях.

Взаимное влияние, как непосредственно, так и опосредственно связанных а... мов, групп, определяет химическую природу молекулы, как целого. Связи в дан... молекуле уже свои, особенные, качественно отличные от связей в другом соеди... нии, хотя и имеют некоторые черты сходства. Поэтому вопрос об изучении вза... ного влияния атомов, групп в соединениях сводится к определению особеннос... в свойствах связей, групп и молекулы как целого; в общем случае взаимное вл... ние атомов, групп в соединениях зависит от энергетического состояния электрон... образующих связи, от характера их движения и природы самих атомов, групп. ... современном этапе развития теории химического строения молекул основной зада... является раскрытие природы взаимного влияния атомов, групп в момент их возн... новения, а также в процессе их превращения (взаимодействии с другими молекула... средой, излучением и пр.).

В настоящей работе мы делаем лишь качественную попытку рассмотрения эт... вопроса на простейших примерах. Взаимное влияние атомов, групп претерпев... резкие качественные изменения при образовании молекулы, а также при различн... ее превращениях.

Взаимное химическое влияние — сложное специфическое явление природ... Поэтому если мы скажем, что при взаимодействии атомов, групп в молекуле наблю... дается общее перераспределение электронной плотности, связанное со смещени... электронов и изменением их характера движения в поле соседних ядер, то это бу... лишь упрощенное и грубое представление о явлении.

Недостатком существующих представлений о природе взаимного влияния атом... групп является то, что они, как правило, учитывают лишь смещение электрон... вдоль цепи, обусловливающее определенную полярность соединений, и **не принима... во внимание изменения характера движения электронов.**

Под характером движения электронов мы понимаем те изменения в движен... валентных электронов в поле нескольких ядер, которые проявляются в фор... валентной («радикальной») ненасыщенности атомов. Эти изменения не могут б... сведены к электростатическому взаимодействию и связаны, главным образом, с пр... явлением корпускулярно-волновых свойств валентных электронов.

Оба фактора (электрическая поляризация, изменение характера движения элект... нов) взаимосвязаны, и поэтому необходим их одновременный учет при рассмотрен... вопросов о взаимном влиянии атомов. Однако их относительное проявление в р... личных соединениях не одинаково. В углеводородах, в которых имеются π-электро... и отсутствуют группы с резко выраженной полярностью, следует ожидать, ... изменение в характере движения электронов и, в первую очередь, π-электрон... будет иметь преимущественное значение.

Рассмотрим ряд соединений, содержащих двойные и простые связи. Извест... что в соединениях, содержащих двойные, тройные связи, взаимное влияние атом... групп (выражающееся в изменении химической природы молекулы как целог... выражено сильнее, чем в соединениях, имеющих только простые связи. Это, по... димому, связано с тем, что первый класс соединений содержит π-связи, а второй... лишь σ-связи.

В молекуле этилена двойная связь CC представляется как σ- и π-связь:

H σ₂ σ₁ σ₂ H
H σ₂ σ₂ H
• —π—электроны

...этой молекуле каждый π-электрон движется в поле соседнего атома углерода, ...азуя с его π-электроном связь. Характер движения обоих π-электронов одинаков. ...и замене одного атома H в этилене на группу R условия движения π-электронов ...новятся неодинаковыми, что приводит к образованию несколько отличающейся ...своей природе π-связи и некоторому перераспределению электронной плотности ...молекуле:

H σ σ σ H
H σ σ R

В результате этого все связи в молекуле приобрели некоторую особенность. ...им можно объяснить тот факт, что производные этилена $CH_2 = CH \cdot R$ и ацетилена ...$\equiv C \cdot R$ обладают дипольным моментом. В случае, например, пропилена:

H σ₅ σ₁ σ₂ H
H σ₅ 1 2 σ₃ σ₄ H
3 C σ₄ H
σ₄ H

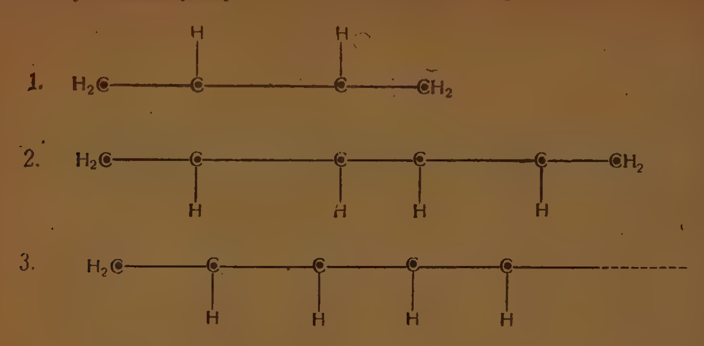
...π электрон атома углерода (C_2) движется не только в поле ядра C_1 но и в поле ...дра C_3, образуя с ним слабое взаимодействие. Этим частично можно объяснить ...овышенную ненасыщенность у атома C_1 и понижение электронной плотности ...атомов водорода в метильной группе. При таком рассмотрении допускаем, что, ...отя электрон в молекуле, в общем, движется в поле всех ядер, но все же их ...сновное взаимодействие осуществляется между определенными непосредственно свя...анными атомами. В случае замещения атома водорода в этилене на радикал — $CH = CH_2$ ...словия движения π-электронов меняются существенно. В молекуле бутадиена мы ...меем неравноценные π-электроны. 1—4 π-электроны движутся в поле одного ...оседнего атома углерода. 2—3 π-электроны движутся в поле двух соседних атомов ...глерода, образуя с ними неравноценные связи, так как расстояния 1 — 2 и ...—4 меньше, чем расстояние 2—3 (1,46 Å). В результате этого между атомами ...—3 возникает, хотя и очень слабая, π-связь. Совершенно ясно, что электронная ...лотность у углеродных атомов 1—4 будет несколько больше, чем у атомов 2—3.

H 1 2 H
H 3 4 H
H H

В системах, в которых двойные связи удалены друг от друга на большое расстояние («несопряженные связи»), условия движения π-электронов примерно такие, как у производных этилена, поэтому различия в распределении электронной плотности будут значительно меньше, чем у соединений типа бутадиена. Например:

H
H_2C—C—C—C—CH_2
H H H

При постепенном увеличении числа «сопряженных двойных связей» в молекул условия движения π-электронов будут существенно изменяться. Межатомные рас ястояни между атомами углерода должны постепенно выравниваться:



При таких условиях движение π-электронов, движущихся в поле двух соседни атомов углерода, становится все более равновероятным. Такое состояние для π-эле ктронов атомов, более удаленных от концов молекулы, повидимому, наступае раньше. В этом случае π-электрон каждого атома углерода, за исключением крайних участвует в образовании двух π-связей, причем эти π-связи не совсем равноценны между собой. Здесь мы имеем характерный пример диалектического перехода от слабой π-связи, образующейся в бутадиене между атомами 2—3 к почти равноценным σ- и π-связям, возникающим в полисопряженных системах. Такое рассмотрени наиболее правильно и полно отражает все известные свойства углеводородов с так называемыми сопряженными связями. При оценке химических свойств подобных систем необходимо учитывать природу реагента, среды и условия опыта. При рассмотрении чисто углеводородных систем с σ- и π-связями мы предполагаем, что главные изменения, приводящие к коренному перераспределению электронной плотности во всей молекуле, связаны с характером движения π-электронов, Такое рассмотрение, конечно, является грубым приближением к действительности. Если в молекулу этилена вместо атома водорода вводить не углеводородный радикал а какую-нибудь сильно полярную группу или атомы с резко выраженным сродством к электрону, то в этом случае также следует ожидать сильных изменений в характере движения π-электронов. Наряду с этим будут также наблюдаться существенные изменения характера движения электронов, образующих σ-связи, вследствие поляризующего действия заместителя. В целом, в молекуле произойдут коренные изменения свойств связей, групп

В системах, содержащих только ординарные связи, изменение характера движения электронов, образующих σ-связи, может быть вызвано взаимодействием групп, у которых сродство к электрону выражено в значительной степени не одинаково.

Приведенный краткий качественный анализ изменения характера движения π-электронов показывает, что наблюдаемое явление взаимодействия атомов в этих системах являются примером глубокого проявления корпускулярно-волновой природы электронов в химических явлениях.

По существу, в так называемых сопряженных системах с двойными связями не существует двойных связей в обычном понимании. В действительности не существует никакого явления сопряжения связей. Есть явление взаимного влияния (взаимодействия) атомов, групп, обусловливающее смещение и изменение характера движения электронов, образующих связи, и, следовательно, перераспределение электронной плотности в молекуле, как целом. Можно обсуждать вопрос о применении научных понятий «сопряженные двойные» связи, «сопряженные σ- и π-связи»; «сопряженные σ,σ-связи», как отражающих тот факт, что эти связи в данном соединении являются особенными и что эти особенности находят свое отражение в химических и других свойствах молекулы. Представление же о «сопряжении двойных связей», двойной и простой, двух простых», как явлении, является несостоятельным.

Ориентация в бензоле

В молекуле бензола все углеродные атомы равноценны. Каждый π-электрон движется в поле трех соседей. Однако главное их взаимодействие осуществляется между соседними атомами углерода, образуя с каждым из них особые π-связи. Характер движения каждого π-электрона также зависит, хотя и слабо, от атомов водорода, непосредственно связанных с атомами углерода. При замене атома водорода в бензоле на группу или атом, у которых сродство к электрону будет выражено в большей или меньшей степени, чем у водорода, следует ожидать существенных изменений в распре-

ілении электронной плотности в бензольном кольце. Наблюдаемое перераспределение лектронной плотности в кольце определяется не только поляризующим действием местителя, но и его влиянием на характер движения электронов, образующих язи; в большей степени и, в первую очередь, это скажется на изменении характера ижения и энергии π-электронов.

Для объяснения наблюдаемых экспериментальных фактов следует предположить, о замещение в бензольном кольце связано не столько с изменением электронной ютности в результате поляризации, сколько с изменением характера движения лектронов и, главным образом, π-электронов. Большинство заместителей являются иолями, связанными с бензольным ядром таким образом, что в образовании связи углеродным атомом ядра участвует атом, имеющий положительный или отрицальный заряд. Например, группы: $\overset{+-}{NO_2}$; $\overset{+-+}{SO_3H}$; $\overset{+-+}{CO_2H}$; $\overset{+-}{CO}$; $\overset{+}{N}(AlK)_3\overset{-}{X}$ положитель-ı, а группы: $\overset{-+}{NH_2}$; $\overset{-+}{OH}$; $\overset{-+}{OCH_3}$; $\overset{-+}{CH_3}$ отрицательны. Наша задача состоит в попытке іть качественное физическое истолкование этому явлению.

В случае заместителей $\overset{-+}{OH}$; $\overset{-+}{NH_2}$; $\overset{-+}{CH_3}$ и т. п. общая формула соответствующих ɔизводных бензола может быть представлена следующим образом:

Из формулы видно, что π-электроны атомов углерода кольца находятся не в динаковых условиях: характер движения π-электрона атома C_1 здесь в значительой мере будет зависеть от соседнего атома $\overline{\overline{X}}$ — вследствие того, что электронная лотность в его области увеличена. Поэтому, взаимодействие π-электрона атома C_1 атомом X, будет более значительно, чем в случае атома водорода в молекуле ензола. Вследствие этого взаимодействие π-электрона атома C_1 с π-электронами томов C_2 и C_6 ослабнет.

Атомы C_2 и C_6 по сравнению с C_1 приобретают, таким образом, несколько большую ненасыщенность. Это приведет к тому, что взаимодействие π-электронов атомов C_3 и C_5 будет больше с π-электронами атомов C_2 и C_6, чем с π-электроном тома C_4.

Вследствие этого C_4, так же как и атомы C_2, C_6, приобретает большую ненасыщенность, чем атомы C_1, C_3, C_5. Следовательно, заместители OH, NH_2 и т. п. должны риентировать в пара- и орто-положения. Другой случай, когда у замещающих рупп атом, соединенный с углеродом бензольного кольца, имеет уменьшенную лектронную плотность. Такими заместителями являются: $-\overset{+-}{NO_2}$; $-\overset{+}{C}=\overset{-}{O}$; $-\overset{+}{N}=\overset{-}{O}$; $-\overset{+}{C}\equiv\overset{-}{N}$ и т. п. Общая формула соединений такого типа может быть изображена так:

$\overset{+}{Y}-\overset{-}{X}$

В рассматриваемом случае взаимодействие π-электрона атома C_1 с атомом будет, повидимому, менее значительным, чем с атомом водорода в молекуле бензол из-за недостатка электронной плотности. Вследствие этого взаимодействие π-электрона атома C_1 с π-электронами атома C_2 и C_6 усилится.

Атомы C_2 и C_6 по сравнению с C_1 приобретают меньшую ненасыщенность, поэтому их взаимодействие с π-электронами атомов C_3 и C_5 будет ослаблено. Вс это приводит к повышенной ненасыщенности у атомов C_3, C_5. Взаимодействи π-электронов атомов C_3, C_5 с π-электроном C_4 будет усилено. Поэтому у атома С так же как и у атомов C_2, C_6, ненасыщенность будет меньше, чем у атомов C_3 и С

Таким образом, заместители типа: $-\overset{+}{N}\overset{-}{O}_2$; $-\overset{+}{C}=\overset{-}{O}$; $-\overset{+}{N}=\overset{-}{O}$; $-\overset{+}{C}\equiv\overset{-}{N}$ и т. п. буду ориентировать в метаположение. Вообще, ориентация вновь входящего заместите в ароматическое ядро зависит от двух факторов: вида имеющегося уже заместите и полярности применяемого реагента. Поэтому наши выводы относительно ориента ции справедливы по отношению к определенным, входящим в бензольное кольц группам. Влияние на характер движения π-электрона атома углерода, с которы образует связь крайний атом замещающей группы, будет тем больше, чем больш величина заряда (дипольный момент группы). Повидимому, должна существоват определенная зависимость между дипольным моментом заместителя и его способно стью ориентировать входящую группу в соответствующее место бензольного кольца при тех же внешних условиях. Этим можно также объяснить тот факт, что мета ориентация уменьшается по мере отдаления группы от ядра:

NO_2 — 93%; CH_2NO_2 — 48%; $CH_2{\cdot}CH_2\ NO_2$ — 13%

С рассматриваемой точки зрения может быть предсказан качественный ход изменения межатомных расстояний в производных бензола:

$\overset{-}{X}-\overset{+}{Y}$

$a > c > b$ (*a*, *b*, *c* — межатомные расстояния)

$b > a > c$

Во всех рассматриваемых случаях необходимо учитывать взаимодействие π-электронов кольца с «неподеленными» электронными парами заместителя. Это взаимодейст-е будет зависеть от величины, и знака заряда атомa, с которым электронные пары язаны. Опыт показывает что число связей равно числу валентных электронов емента, если они образуют σ-связи. В том случае если валентные электроны, ходящиеся в S и p состояниях, образуют кроме σ-связей еще и π-связи, то общее исло связей, образуемое элементом, может быть больше числа валентных электро-ов. Химическое строение молекул определяется своеобразной формой движения не лько электронов, образующих связи, но и ядер, с которыми они непосредственно язаны. Было бы неправильно сводить химические явления к обычному движению ектронов, к механике электронов. Поэтому при рассмотрении вопроса о движении ектронов в молекуле мы предостерегаем от упрощенного его понимания. Необхо-имо рассматривать движение электронов не изолированно от движения ядер. редлагаемая точка зрения является грубым приближением к действительности;), тем не менее, такой подход позволяет решить хотя бы в качественной форме яд вопросов химического строения молекул.

Некоторые гетероциклические соединения

1. Пиррол, фуран, тиофен. Строение этих соединений может быть редставлено формулами

• — π—электроны

xx — „необобщенные" пары электронов

Особенностью этих соединений является то, что π-электроны атомов C_2, C_5 взаимодействуют не только с π-электронами углеродных атомов C_3, C_4, но и с электронными парами атомов N, O, S. Вследствие этого, взаимодействие π-электронов атомов C_2, C_5, с π-электронами атомов C_3, C_4 будет ослаблено, что должно привести к большей ненасыщенности у последних. Взаимодействие π-электронов атомов C_2, C_5 с N, O, S будет, повидимому, тем больше, чем меньше энергии возбуждения соответствующих электронных пар. Известно, что энергия возбуждения новых валентных состояний у N и O значительно (для кислорода переход $2p \rightarrow 3S$ требует затраты энергии ~ 273 ккал) больше, чем у серы (переход $3p \rightarrow 4S$ требует затраты ~ 160 ккал). Таким образом следует ожидать значительно большего взаимодействия дополнительной электронной пары с π-электронами соседних атомов, у атома серы по сравнению с кислородом и азотом.

В тиофене каждый атом углерода образует 3σ-связи и 2π-связи, в свою очередь, сера также образует с соседними атомами углерода 2σ-связи и 2π-связи. Характер движения π-элекронов в кольце тиофена подобен характеру движения π-электронов в бензоле. В этом кроется причина того, что тиофен по своим химическим свойствам весьма сходен с бензолом.

2. Пиридин

В молекуле пиридина характер движения π-электронов иной, чем в бензоле. π-электроны атомов C_3, C_5 в пиридине находятся в других условиях по сравнению с π-электронами остальных атомов. Сродство к электрону у атома азота больше, чем у углерода. Поэтому π-электроны атомов C_3, C_5 будут в большей мере взаимодействовать с π-электроном атома азота и в меньшей мере с π-электронами углеродных атомов C_2, C_6. В свою очередь, взаимодействие π-электронов атомов C_2C_6 с π-электроном атома C_1 по сравнению с бензолом будет усилено. Таким образом углеродные атомы C_3 (α), C_5 (α), C_1 (γ) будут иметь меньшую ненасыщенность по сравнению с атомами C_2, C_6 (β). Этим можно объяснить, почему при сульфировании, нитровании и бромировании получаются β-производные, а при аминировании (действием NH_2Na) α-производные и в меньшей мере γ-аминопроизводные.

Углеводороды жирного ряда

Взаимное влияние атомов, групп, вызывает изменение характера движения электронов, образующих химические связи в молекуле, также в соединениях, содержащих только σ-связи, например, в углеводородах жирного ряда. Известно, что углеводороды с разветвленными цепями отличаются от углеводородов с нормальной цепью по ряду свойств. Имеются существенные различия даже в углеводородах с нормальной цепью. В известной мере эти качественные различия определяются изменениями природы связей: C — H, C — C. Изменение природы связей, несомненно, связано с изменением характера движения электронов. Характер движения электронов в поле нескольких ядер сказывается на распределении электронной плотности в молекуле как целом. Рассмотрим ряд метана

В молекуле метана движение электронов имеет определенный характер, все связи C — H равноценны. При замене одного атома H на группу CH_3 существенно изменяется характер движения электронов не только тех, которые участвуют в образовании связи C — C, но связей C — H. Далее, при замене атома H в этане на группу CH_3, тоже произойдет изменение характера движения электронов в связях, но уже эти изменения будут менее значительными. Этим можно объяснить тот факт, что нет строгого выполнения аддитивности в энергии образования для первых четырех членов гомологического ряда и хорошее соблюдение для всех последующих. С рассматриваемой точки зрения, природа связей C — H в группах CH_2 и CH_3 данного соединения не одинакова и, тем более, в разных соединениях.

В молекуле пропана природа связи С — Н в группе CH_2 зависит, главным обра- от характера движения 8 электронов атомов, непосредственно связанных, ле двух соседних атомов углерода и двух атомов водорода, в то время как ь С — Н в группе CH_3 определяется характером движения 8 электронов, дви- цихся в поле одного атома углерода и трех атомов водорода.

$$\begin{array}{c} \text{H}\ \ \text{H}\ \ \text{H} \\ \text{H}:\ddot{\text{C}}:\ddot{\text{C}}:\ddot{\text{C}}:\text{H} \\ \text{H}\ \ \text{H}\ \ \text{H} \end{array}$$

В нормальной углеводородной цепи связи С — С тоже по своей природе не юценны. В молекуле бутана связи С — С между атомами 1 — 2 и 2 — 3 имеют эторые различия

$$\begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & & \text{H} & & \\ {}^{1} & & |{}^{2} & & |{}^{3} & & {}^{4} \\ H_3C & — & C & — & C & — & CH_3 \\ & & | & & | & & \\ & & \text{H} & & \text{H} & & \end{array}$$

занные различия в более резкой форме должны наблюдаться в углеводородах, ющих разветвленные цепи. Например, в изобутане связи С — С и С — Н (в груп- СН) несколько другие, чем в бутане:

$$\begin{array}{c} \text{H}\ \ \text{H}\ \ \text{H}\ \ \text{H} \\ \text{H}:\ddot{\text{C}}:\ddot{\text{C}}:\ddot{\text{C}}:\ddot{\text{C}}:\text{H} \\ \text{H}\ \ \text{H}\ \ \text{H}\ \ \text{H} \end{array}$$

Природа связей С — С и С — Н (группа С — Н) в изобутане определяется харак- м движения 8 электронов движущихся, главным образом, в поле трех сосед- атомов углерода и водорода.

$$\begin{array}{ccccc} \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \\ \text{H}:\ddot{\text{C}}: & & ..: & & \ddot{\text{C}}:\text{H} \\ \cdot\cdot & & \text{C} & & \cdot\cdot \\ \text{H} & & \ddot{\text{}}\!:\!\text{C}\!: & & \text{H} \\ & \text{H} & & \text{H} & \\ & & \text{H} & & \end{array}$$

Опыт показывает, что энергия образования разветвленных углеводородов колько больше, чем соответствующего нормального (бутана — 1044,8 ккал, изо- ана — 1046,4 ккал.)

Для объяснения опытных данных мы должны сделать предположение, что имодействие между атомами осуществляется не только парой валентных электро- (непосредственно связанных атомов), но также, в некоторой мере, взаи- ействием пар (составляющих данный октет) между собой. Повидимому, имодействие пар, принадлежащих однородным атомам, является более эффе- вным. Например, энергия связи С — С в ряду — С — С —; $\begin{array}{c} C — C — C, \\ | \\ C \end{array}$

$\begin{array}{c} C \\ | \\ C — C \\ | \\ C \end{array}$ должна несколько возрастать; аналогично этому энергия связи С — Н

ряду: $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ —C—C—C; \\ | \\ C \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ —C—C—C; \\ | \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ —C—C—\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ будет также увеличиваться. Ве-

тно, это связано с близостью уровней энергии электронов в молекуле.

Опыт убеждает нас в том, что в природе не существует абсолютной аддитивно- . Природа химических соединений характеризуется неаддитивностью свойств. иски относительной аддитивной закономерности нужно рассматривать как метод ания действительной неаддитивной природы свойств различных химических динений.

В своих заметках мы пытались дать лишь качественную трактовку иде А. М. Бутлерова, учитывая известные свойства микрочастиц, особым родом движ ния которых обусловлено химическое строение молекул.

Москва Поступила 28. III. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. S. C. Arahoms, I. M. Robertson a. I. G. White, Acra Cryst., 2, 2 1949.
2. A. H. Mathieson, I. M. Robertson a. V. C. Sinclair, Acta Crys 3 part, p. 245, 1950.
3. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молеку Госхимиздат, 1946, стр. 465.

ИСПРАВЛЕНИЕ К СТАТЬЕ

Н. А. ИЗГАРЫШЕВА и А. А. ПЕТРОВОЙ

«КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ НИТРОМЕТАНА

Журнал физической химии 24, 745, 1950

На стр. 756 помещена таблица 10, в которой дается сопоставление дипольны моментов и интенсивности восстановления на катодах. Эта таблица составлена, впе вые С. А. Войткевичем и приводится в его диссертации. По моей оплошности нашей статье не приведена ссылка на диссертацию С. А. Войткевича хотя соотве ствующая ссылка на работу С. А. Войткевича, в связи с использованием указанно таблицы, в тексте моей диссертации (см. А. А. Петрова, диссертация МХТИ им. Ме делеева, 1950) имеется.

СОДЕРЖАНИЕ

Дискуссия

Т-05011 Подписано к печати 16.VI. 1951 г. Печ. л. 9,59
Уч.-изд. л. 10,5. Формат бум. $70 \times 108^{1}/_{16}$. Бум. л. $3^{1}/_{2}$. Заказ 1113. Тираж 3500 экз.

2-я типография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 12 руб.